



TITLE:

ゴルフ場から流出する農薬による
水質汚染の研究(Dissertation_全文
)

AUTHOR(S):

須戸, 幹

CITATION:

須戸, 幹. ゴルフ場から流出する農薬による水質汚染の研究. 京都大学,
1997, 博士(農学)

ISSUE DATE:

1997-01-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3120427>

RIGHT:

②

ゴルフ場から流出する農薬による水質汚染の研究

須 戸 幹

1997年

目 次

第1章 緒 論	1
第2章 ゴルフ場からの農薬の流出特性	1 5
第3章 森林流域からの水質汚濁物質の濃度とその流出特性	4 1
第4章 ゴルフ場からの降雨時農薬流出シミュレーションモデル ...	5 5
第5章 ゴルフ場からの長期農薬流出シミュレーションモデル	7 5
第6章 結 論	9 3
参考文献	9 7
謝 辞	1 0 1
公表論文リスト	1 0 2

第1章 緒論

1.1 緒言

農薬は、農薬取締法で「農作物(樹木および農林産物を含む)を害する菌、線虫、ダニ、昆虫、ネズミその他の動植物またはウイルスの防除に用いられる殺菌剤、殺虫剤その他の薬剤、及び農作物等の生理機能の増長または抑制に用いられる生長促進剤、発芽抑制剤その他の薬剤」と定義されている。この他に、病害虫防除のために利用される天敵も農薬と見なされている。国内では1993年現在、農薬として登録されている製剤は5,882種類¹⁾、実際に病害虫などに対して生理活性のある化合物(原体)は417種類ある。農薬は病害虫や雑草から農作物を守り、その生産性向上に多大の役割を果たしている。主要作物の10a当りの収量は、1955年を100とすると1985年には米が130、リンゴやミカンが約200、施設栽培のキュウリでは400を越えている²⁾。仮に農薬を使用しなかったとすると、水稻、馬鈴薯、大豆などでは35%、リンゴやキュウリなどでは95%もの減収になると推定されている³⁾。さらに、農薬は農作業の労働量、労働時間を軽減した。例えば10aの水稻除草に必要な時間は、1949年の50時間から1983年には5時間に、35年間で約1/10にも減少した³⁾。その他に収穫物の保存、品質管理への貢献も忘れることはできない。

農薬はそのほとんどが農業生産のために外部から投入される人工合成化合物あるいは天然物成分を改変した化合物であり、自然環境中にはもともと存在しなかったか、存在してもごく微量の物質である。農耕地などに散布された農薬は全量が駆除しようとする病害虫や雑草に作用し、その後は人畜無害な無機物にまで分解されることが理想であるが、実際には農薬やその分解産物が様々な形で環境中に残留・蓄積する。農薬の環境汚染問題は、いったん環境へ流出した農薬が目的以外の生物に作用して生態系に影響を及ぼしたり、農薬に汚染された大気、水、農作物の摂取が人間自身に直接影響を及ぼすのではないかという危惧から生じている。環境中に残留した農薬の人間に対する安全性は、対象とする農薬の人間への暴露量とその農薬に設定された許容暴露量より、リスクアセスメントの手法によって評価されることが一般的である。

農薬が残留するさまざまな「場」のうちゴルフ場は河川上流に立地することが多いため、河川水質が残留農薬によって源流から汚染されることが懸念される。そこで本論文では、ゴルフ場排水河川から流出する農薬の詳細な実地調査と、排水河川

から公共用水域へ流出する農薬量をシミュレートする農薬流出モデルの構築を行った。本論文で得られた結果は、飲料水経路で人間が摂取するゴルフ場流出農薬の暴露量の基礎データとなり、最も基本的な食品素材のひとつである飲料水の安全性評価に必要不可欠な情報を提供することができると考えられる。

1.2 農薬の毒性評価

1.2.1 農薬の毒性

人に対する農薬の毒性は、その暴露経路によって経口、経皮、吸入毒性に分類される。暴露期間では、その長短によって急性、亜急性、慢性毒性に分けられる。毒性の評価には通常マウス、ラットが実験動物として用いられ、暴露期間は急性毒性では1回投与で14日間、亜急性毒性では一定間隔で何回も投与する連続投与で90日間である。農薬の作用発現と用量には、それぞれの農薬に特有の領域が存在する。急性毒性試験では、期間内に死亡した動物数と投与量の関係から用量-反応曲線を描き、体重1kg当たりの50%致死薬量(Median Lethal Dose, LD_{50} , $mg \cdot kg^{-1}$)を決定する。毒物及び劇物取締法では、実験動物に対する経口の急性 LD_{50} 値が $30mg \cdot kg^{-1}$ 以下を毒物、 $30 \sim 300mg \cdot kg^{-1}$ を劇物、 $300mg \cdot kg^{-1}$ 以上を普通物に分類している。

作物や動物体内、あるいは環境中で分解されにくい農薬は、急性毒性が小さくても直接あるいは食物連鎖を通じて摂取され、人体に蓄積する可能性がある。そこで、持続的に摂取した場合に発現する毒性が慢性毒性によって調べられる。慢性毒性試験では実験動物を一生にわたって(通常ラット24カ月、マウス18カ月)農薬に暴露させ、死亡率だけではなく試験終了後の各臓器の剖検による病理組織学的検査で発ガン性や催奇形性などの調査が行われる。農薬登録の際には、毒性データとしてこの他に変異原性や繁殖毒性などに関する試験結果の添付が必須となっている。

1.2.2 リスクアセスメントによる評価

農薬の分析技術は日進月歩しており、現在では一般に分析できる精度がppbレベルからpptレベルになりつつある。農薬による水質汚染で重要なのは、ごく微量で天然水や水道水に検出された農薬を画一的に汚染としてしまうのではなく、安全性の尺度を認識して汚染レベルを評価することである。従来さまざまな非発ガン性物質の安全性は、その物質の使用や摂取による暴露量をある一定の基準(閾値)以下にすることで評価されてきた。食品添加物や残留農薬の安全性で一般的に使われている概念は一日許容摂取量(ADI, Acceptable Daily Intake)で、人が一生にその化学物

質を摂取し続けても影響のない量を、1日に体重1kg当たりが摂取するmg量($mg \cdot kg^{-1} \cdot day^{-1}$)で表現している。ADIはそれ以下のレベルの摂取では悪影響を来さない量(最大無作用レベル, No Observed Adverse Effect Level)を疫学的調査やラット、マウスなどの動物実験によって求め、これに安全係数をかけて決められる。安全係数は、実験動物と人間の感受性および人間の個体間の感受性の差をそれぞれ1/10と仮定して1/100を用いることが多い。WHO(世界保健機構)では、1990年現在143種類の農薬についてADIを定めている。これらの中には、毒性試験がまだ不十分なため暫定値で定められているものもある。

昭和56年以降わが国の死亡原因の第1位はガンであり、その原因のひとつに有害化学物質に対する暴露が挙げられる⁴⁾。細胞のガン化は不可逆反応であるので、暴露量がどれだけ微量であっても発ガン性物質には安全な閾値は存在しない、とする考え方からとりあえず使用禁止などの措置が取られてきた。しかし、現実の生活環境の中では、発ガン性物質の暴露を完全になくし、発ガン性の疑いのある物質をすべて使用禁止にすることは事実上不可能である。そこで、最大無作用レベルに代わる指標として、リスクという尺度で実質的に安全とみなしうる量(実質安全量, VS D, Virtual Safe Dose)で物質の安全性を評価することが考えられた。WHOではリスクを「当該物質の暴露により起こり得る望ましくない影響の予測頻度」と定義しており⁵⁾、VS Dは言い換えれば10万人にひとり(10^{-5})、あるいは100万人にひとり(10^{-6})の極めて低い確率でガンを発生させるのに必要な暴露量である。

飲料水中に含まれる農薬の許容濃度($mg \cdot L^{-1}$)は、ADIやVS Dの値を基にヒトの体重(成人の場合、WHOでは70kg、日本では50kg)と毎日の飲用量(同じく2L)から計算される。人間は飲料水以外にも食品、大気などを経由してその化学物質に暴露するので、飲料水の寄与率を10~1%とすることが多い⁶⁾。WHOでは、飲用による生涯の発ガンリスクの増大を 10^{-5} 以下にすることとして飲料水質のガイドラインを設定している。

1.3 本研究の社会背景

1.3.1 農薬による環境汚染の歴史

第二次世界大戦前まで日本で農薬の大部分を占めていたのは、除虫菊粉、ボルドー液、ヒ酸鉛、石灰硫黄合剤などの天然有機系・無機系農薬であった。大戦後、欧米でDDT、BHCなどの有機塩素剤、パラチオンなどの有機リン剤が開発されたことをうけて、日本でも有機合成化合物が広く使用されるようになった。しかし、

農業開発の歴史とともに農業による環境汚染が発生した。1970年までは、農業による人体や水生生物などへの直接被害が顕在化した時期であった。有機水銀剤はいもち病対策として1950年から60年後半にかけて広く普及したが、水銀の玄米への移行・残留が明らかになり、1970年に種子消毒を除いて生産が中止された。パラチオン、メチルパラチオンは急性毒性が強く、毎年多くの中毒者、自他殺者を出したため、1969年に生産が中止された。PCPは1959年に水田除草剤として多用されはじめたが、集中豪雨により水田から湖沼、海域に高濃度のPCPが流入して魚介類を死滅させる事故が児島湾干拓地(1961年)、琵琶湖や有明海(1962年)で発生した。これを契機に1963年の農薬取締法改定時に「指定農薬」、1971年に「水質汚濁性農薬」が制定されて、水産性動植物への被害防止が図られた。PCPのほかに、デリス(ロテノン)、ベンゾエピンが「水質汚濁性農薬」に指定されている。BHC、DDTは残留性が数年から数十年で非常に長く、生態濃縮を通して魚介類などに蓄積し、汚染された稲ワラの給餌により牛乳が汚染された。さらに、それらの摂取を通して母乳に検出されたことから、1971年に農薬や家庭用殺虫剤としての使用が禁止された。1971年に改定された農薬取締法では、このほかに新成分を含む農薬の登録にはそれまでの薬効、魚毒性、薬害、急性毒性に付け加えて、新たに毒性と残留性に関する試験成績の提出が義務づけられた。そのなかで、その利用により作物が汚染され、人畜に被害が出る恐れのある農薬を「作物残留性農薬」、使用により土壌が汚染され、汚染が作物に移行して人畜に被害の出る恐れのある農薬が「土壌残留性農薬」に指定された。1993年現在、「作物残留性農薬」に酸性ヒ酸鉛とエンドリン、「土壌残留性農薬」にアルドリノとディルドリンが指定されている。

1970年以降、強毒性で残留性が高い農薬の生産量、使用量は減少し、かわって毒性が低く、残留性の低い農薬が主流となった。それと同時に、残留農薬の分析技術、分析機器もめざましく発展した。とくに1980年後半からはガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MS)の改良・普及により、公共用水域から微量ではあるが多種類の農薬が検出された。それにともない、農薬の水質汚染は、急性毒性による直接被害から、低濃度の汚染による慢性毒性、発ガン性、催奇形性が問題の中心になった。モリネートとCNPは、1970年代以降に水質汚染で問題になった水田施用農薬の顕著な例である。モリネートは湛水状態で施用される主要な水田除草剤のひとつであり、登録時の魚毒性は最も低いA類であった。しかし、1974年から77年にかけて養魚場などでモリネート流入によるコイの弊死事故が相次いだため、魚毒性がB類に格上げされた。CNP(クロロニトロフェン)は水田の初期除草剤として広く使用された

Table 1-1. 水田流域河川の農薬の検出濃度

農薬名	最高濃度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	調査期間、回数	調査流域	調査年度	文献
CNP シメトリン チオベンカルブ	1.4 18.0 1.7	7週間、8回	渋田川	1980	8)
ダイアジノン フェントロチオン イプロフェンフォス プロホホス	15.3 51.7 89.4 19.4	不明	八代地方 主要10河川	1975~77	11)
プロホホス	5.9	35日間、6回	牧田、揖斐川	1981	12)
フェントロチオン	28	7日間、9回	馬場目川	1975, 空中散布	13)
ダイアジノン イプロフェンフォス フェントロチオン チオベンカルブ	7.8 238 1.3 20	作付期間 20回前後	筑後川クリーク	1976-78	14)
CNP クロメキシニル	2.23 1.04	5月、1回	琵琶湖周辺河川10ヶ所	1984	6)
CNP クロメキシニル	0.024 0.054	6月、1回	大和川、石川水系6ヶ所	1984	
CNP クロメキシニル	1.38 0.41	1~7月、2回	有明海周辺河川6ヶ所	1983-84	
フェントロチオン	93.9	—	横曽根川	1977	15)
ダイアジノン イプロフェンフォス フェントロチオン	6.0 2.9 0.6	作付期間、16回	坂口谷川	1979	16)
メフナセツト ブタクロール フェノプロカルブ フェンチオン フェントロチオン	16.9 9.02 14.8 2.34 0.144	57日間、9回	小桜川	1991	17)

Table 1-2. 農薬の河川への流出率

農薬名	流出率 %	調査期間・回数	流域	年 度	文献
ダイアジノン	3.4	160日間, 16回	坂口谷川	1979	16)
CNP	0.2~2.0	42~49日間	渋田川	1979, 80	8)
シメトリン	1.4~2.4	7~8回			
チオベンカルブ	0.1~0.2				
チオベンカルブ	2.1	70日間, 9回	筑波町田水山	—	18)
シメトリン	4.2		田水山地区		
クロメトキシニル	2.7~3.0	60日間, —	モデル水田	1981	19)
チオベンカルブ	12~14	30日間, —			
CNP	1.3~1.6	50日間, —	モデル水田	1981	20)
モリネート	23~27	30日間, —			
シメトリン	22~26	25日間, —			
ブタクロール	2.32	125~160日間	千葉県内河川	1984	21)
オキサジメチオン	4.31	13~19回	9カ所		
CNP	0.109				
ダイムロン	3.01				
クロメトキシニル	1.49				
ピラゾレート	0.31				
モリネート	5.96				
シメトリン	5.65				
チオベンカルブ	1.44				
ジメタメトリン	2.64				
ビヘロキス	2.45				
ブタクロール	8.4	57日間, 16回	小桜川	1991	17)
メフェナセツト	14.5				
BPMC	13.5				
MPP	0.87				
フェニトロチオン	0.05				

ため、各地の公共水域で汚染が確認された⁸⁻¹⁰⁾。CNPは不純物としてダイオキシンを含み、そのアミノ体は土壌残留性が高いことから水田農薬による水質汚染の典型に挙げられてきた。1993年に水道水中のCNP濃度と胆嚢癌の発生に関連のあることが指摘されたことから、厚生省は1994年3月にCNPのADI（1日許容摂取量）を白紙に戻し、製造業者も製造販売の自粛と出荷分の自主回収を決定した。

このほかにも、わが国では水田流域河川水中に残留する農薬の調査・研究例は比較的多い。除草剤ではチオベンカルブ、シメトリン、殺虫剤ではフェニトロチオン、ダイアジノン、殺菌剤ではイプロフェンフォスなどの検出例が報告されている。調査時期、調査回数、気象条件などが事例ごとに異なるので単純には比較できないが、多くの場合、農薬の使用最盛期に10~100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 程度で最高濃度が検出され（Table 1-1）、検出される期間は散布後1~2カ月間程度、農薬の河川への流出率は0.1~数%の範囲にある（Table 1-2）ことが多い。

1.3.2 ゴルフ場排水による水質汚染

(1) 日本のゴルフ場事情

労働時間の短縮、過疎地域の活性化政策の一環として1987年に制定された「総合保養地域整備法」（通称リゾート法）とそれを補強するために1989年に成立した「森林の保全機能の増進に関する特別措置法」およびいわゆる「バブル経済」といわれた好景気に支えられて、1980年後半以降、大規模な地域開発・リゾート開発が各地で展開された。主要なリゾート開発構想では、ほとんどの場合ゴルフ場・スキー場・マリーナが整備対象施設として挙げられている²²⁾。なかでもゴルフは年齢・性別によらず自然のなかで楽しめる高級なスポーツとして、また地域の雇用創出・経済効果などに貢献しうる事業として、企業だけではなく全国の自治体も開発に加わった結果、東京オリンピックが開催された1960年前後の第一次、日本列島改造論による第二次に次ぐ第三次の建設ブームとなった²³⁾。

全国のゴルフ場開設数は、1956年には72カ所でほぼ戦前のレベルに回復しており、その後日本の経済成長に対応した建設ブーム・建設ラッシュを経て1996年現在、1,954カ所にも達している²⁴⁾。この間の40年間に1,882カ所も開設され（Fig. 1-1）、年間平均開設数は47カ所で、毎年ほぼ各都道府県に1カ所開設されてきたことになる。ゴルフ場の総面積1,987 km^2 は大阪府の面積（1,856 km^2 ）をすでに越えており、日本の国土（377,483 km^2 ）の0.53%に達している。

これらのゴルフ場の多くは、高速道路沿いなどの大都市からの交通の便のよい農

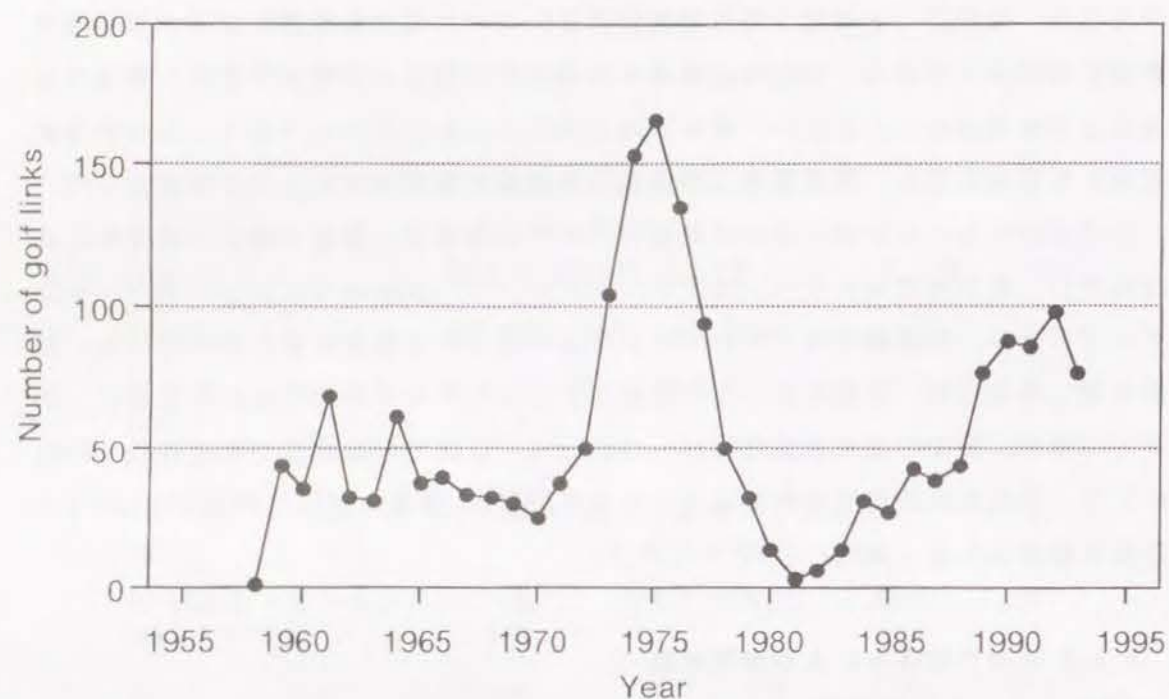


Fig. 1-1. Golf links development in Japan.

山村部や水源涵養地域に立地している。その他にも、郊外の新興住宅地周辺に残された山林や自然公園内に造られることも多く、地域社会や自然環境に与える影響は大きい。ゴルフ場は1コース18ホールで、約100haの自然地形から100~300万 m^3 の土砂を動かして造成されるため、大きな自然破壊を伴う。また、芝地を維持するために投下される肥料や農薬の流出による下流の飲料水や農業用水の汚染、さらに地滑りや保水力の低下による自然災害の発生、工事に伴う濁水とその後の赤水の発生、農薬による大気汚染などが心配されている。このようなゴルフ場が抱える諸問題のうち自然環境に与える影響について、事例に基づいて予測されるもののみを挙げると、次のように整理される^{2,3)}。

(1) ゴルフ場の造成によって起こる問題

- ① 自然環境の破壊……動植物生態系の破壊
- ② 自然災害の発生……洪水・地滑りの危険性

- ③ 濁水の発生……冷水性魚類の被害
- ④ 歴史環境の破壊……景観・遺跡などの文化財の破壊

(2) 経営・管理によって起こる問題

- ① 河川・池沼の汚染……農薬・肥料・生活排水・赤水による水質汚染
- ② 飲料水の汚染……農薬汚染
- ③ 大気汚染……農薬汚染
- ④ 保水力の低下……洪水・濁水被害の危険性の増大
- ⑤ 地下水の汚染……農薬・肥料・生活排水による水質汚染

(2) ゴルフ場における農薬の使用実態

ゴルフ場では、主として敷地面積の50~60%を占める芝地を維持するために農薬が散布される^{2,4)}。日本のゴルフコースに発生する病害としては、葉枯れ性病害、さび病、ブラウンパッチ、ラージパッチ、春はげ症、ピシウム性病害、フェアリーリング、雪腐れ病などが挙げられる。害虫としてはシバツドガ、スジキリヨトウ、タマナヤガ、アカフツツリガ、コガネムシ類、シバオサゾウムシが、雑草としてはスズメノカタビラ、メヒシバ、ヒメクグ、ハマスゲ、チドメ、ツメクサなどが問題になる^{2,7,2,8)}。ゴルフ場における農薬の使用量はフェアウェイ、グリーン、ラフなどゴルフ場内でも大きな違いがある。

各都道府県で行われたゴルフ場における農薬の使用実態は、伏脇^{2,9)}によって概説されている。それによると、神奈川県内の全ゴルフ場(52カ所)の1989年1月から12月までの1年間で農薬の総使用量は約140tで、標準的な規模である18ホールのゴルフ場の平均使用量は2.2tであった^{3,10)}。種類別では殺菌剤および除草剤の使用が多く、殺菌剤はとくにグリーンでの使用が多かった。山梨県が1987年に県下22ゴルフ場で実施した農薬使用実態調査では、1ゴルフ場当たりの年間総農薬使用量は1.6tで、種類別では殺菌剤が1haあたり8.1kgで最も多かった^{3,11)}。使用場所は、除草剤が全体の96.8%がフェアウェイで、グリーン、ティグラウンドにはほとんど使用されていなかった。殺菌剤はグリーンでの使用が77.4%で最も多く、殺虫剤も約半分がグリーンで使用されていた。年間散布回数は、除草剤がフェアウェイなどに対して平均4.3回、殺菌剤はグリーンで平均18回、殺虫剤ではグリーンで平均8.6回であった。長野県の農薬使用実態調査では、殺虫剤はグリーン、ティーグラウンド、フェアウェイ、ラフと幅広く使用されていたが、農薬成分別に見ると、グリーンを対象

に使用される農薬（トリクロルホン、イソキサチオン、クロルピリホス）と、フェアウエイ、ラフを対象に使用される農薬（ダイアジノン、イソキサチオン）に分けられた³²⁾。殺菌剤は芝地面積全体の数%にすぎないグリーン、ティグランドを中心に散布され、また、殺菌剤がゴルフ場で使用される農薬使用量全体に占める割合は7割にも及んでいた。グリーンおよびティグランドにおける雪腐れ病防止のために、雪の多い地域では初冬にオキシ銅がよく使用されていた。除草剤はフェアウエイ、ラフを対象に雨の多い6月と9月を中心に使用されていた。

これらの報告より、1ゴルフ場当たりにおける農薬の年間総散布量は1～2 t程度で、一般に殺菌剤は主としてグリーン、ティグランドに、除草剤はフェアウエイとラフに、殺菌剤はゴルフ場全体の広い範囲で使用されていることがわかる。

(3) ゴルフ場排水による水質汚染と水道法

ゴルフ場排水による河川水の水質汚染は、1988年に奈良県山添村のゴルフ場排水が流入する河川水および簡易水道からオキサジアゾンなどの農薬が検出されたことに端を発しておおきくクローズアップされた。ゴルフ場は河川上流に立地することが多いため、河川水が源流から汚染され、生態系に影響を与えたり人間が水道水から農薬を直接摂取することが懸念されたためである。その後、使用が制限されている農薬が検出されたこと、検出された農薬に対して適切な水質基準がなかったことなどのほかに、造成にともなう開発や会員権の投機性に対する批判などの要素も加わってゴルフ場問題は大きな社会問題に発展した。

このような情勢を踏まえて、厚生省では1990年にゴルフ場で使用される主要な21種類の農薬について水道水の暫定的な基準を定め（Table 1-3）、環境庁も同様の農薬についてゴルフ場排水の暫定的な指導基準値を定めた。これらの農薬は一般にゴルフ場農薬と呼ばれた。さらに、1980年代後半から多くの農薬が各地の公共用水域で検出されたことが契機となって、1992年に水道水水質基準がほぼ35年ぶりに大幅に拡張強化された中で、農薬に対する規制は改正の一つの大きな柱となった。水道水水質基準は、水道によって供給される水の質を規定するもので、水道事業は水質基準に適合する水を供給できる計画であることを確認の上、事業許可されている。また、水道事業者は、供給している水が水質基準に適合しているかどうかを確認するため、定期（基本的には毎月）および臨時の検査を実施することが義務づけられている。

これまでの農薬に対する基準は、改正時にはほとんど使用されなくなっていた4

Table 1-3. ゴルフ場で使用する農薬に対する暫定基準³³⁾

種類	農薬名	指針値(mg・L ⁻¹)
殺虫剤	イソキサチオン	0.08
	イソフェンホス	0.01
	クロルピリホス	0.04
	ダイアジノン	0.05
	トリクロルホン	0.3
	フェントロチオン	0.1
殺菌剤	イソプロチオラン	0.4
	イプロシオン	3
	オキシ銅(有機銅)	0.4
	キャプタン	3
	クロタロニル	0.4
	チウラム	0.06
	トルクロホスメチル	0.8
	フルトラニル	2
除草剤	アジュラム	2
	シマジン	0.03
	プロパミド	0.3
	プロタミホス	0.04
	プロピザミド	0.08
	ベンスリド	1
	ベンディメタリン	0.5

種類の有機リン系殺虫剤に対する規定だけであったが、改正時には水道水の必須条件として適用される「基準項目」にチウラム、シマジン、チオベンカルブ、1,3-ジクロロプロペンが設定された（Table 1-4）。そのほかに、全国的に水道水中の検出レベルはきわめて低い、使用量が多かったり検出頻度が比較的高かったために、基準項目とする必要はないが水道として体系的・組織的な監視を行う必要がある「監視項目」にはイソキサチオン、ダイアジノン、フェントロチオン、イソプロチオラン、クロタロニル、プロピザミド、ジクロルボス、フェノブカルブ、クロルニトロフェン、イプロベンホス、E N Pの11種類の農薬が設定された（Table 1-5）。

Table 1-4. 水道法に基づく水質基準（健康に関する項目）

項 目	基 準 値
一般細菌	1 mlの検水で形成される 集落数が100以下
大腸菌群	検出されないこと
シアン	0.01 mg・L ⁻¹ 以下
水銀	0.0005 mg・L ⁻¹ 以下
鉛	0.05 mg・L ⁻¹ 以下
六価クロム	0.05 mg・L ⁻¹ 以下
カドミウム	0.01 mg・L ⁻¹ 以下
セレン	0.01 mg・L ⁻¹ 以下
ヒ素	0.01 mg・L ⁻¹ 以下
フッ素	0.8 mg・L ⁻¹ 以下
硝酸性窒素及び 亜硝酸性窒素	10 mg・L ⁻¹ 以下
トリクロロエチレン	0.03 mg・L ⁻¹ 以下
テトラクロロエチレン	0.01 mg・L ⁻¹ 以下
四塩化炭素	0.002 mg・L ⁻¹ 以下
1,1,2-トリクロロエタン	0.006 mg・L ⁻¹ 以下
1,2-ジクロロエタン	0.004 mg・L ⁻¹ 以下
1,1-ジクロロエチレン	0.02 mg・L ⁻¹ 以下
trans-1,2-ジクロロエチレン	0.04 mg・L ⁻¹ 以下
ジクロロメタン	0.02 mg・L ⁻¹ 以下
ベンゼン	0.01 mg・L ⁻¹ 以下
総トリハロメタン	0.1 mg・L ⁻¹ 以下
クロロホルム	0.06 mg・L ⁻¹ 以下
ブロモジクロロメタン	0.03 mg・L ⁻¹ 以下
ジブロモクロロメタン	0.1 mg・L ⁻¹ 以下
ジブロモホルム	0.09 mg・L ⁻¹ 以下
チウラム	0.006 mg・L ⁻¹ 以下
シマジン	0.003 mg・L ⁻¹ 以下
チオベンカルブ	0.02 mg・L ⁻¹ 以下
1,3-ジクロロプロペン	0.002 mg・L ⁻¹ 以下

Table 1-5. 水道法に基づく水質基準（監視項目）

項 目	指 針 値
trans-1,2-ジクロロエチレン	0.04 mg・L ⁻¹ 以下
トルエン	0.6 mg・L ⁻¹ 以下
キシレン	0.4 mg・L ⁻¹ 以下
p-ジクロロベンゼン	0.3 mg・L ⁻¹ 以下
1,2-ジクロロプロペン	0.06 mg・L ⁻¹ 以下
フタル酸ジエチルヘキシル	0.06 mg・L ⁻¹ 以下
ニッケル	0.01 mg・L ⁻¹ 以下
アンチモン	0.002 mg・L ⁻¹ 以下
ほう素	0.2 mg・L ⁻¹ 以下
モリブデン	0.07 mg・L ⁻¹ 以下
ホルムアルデヒド	0.08 mg・L ⁻¹ 以下
ジクロロ酢酸	0.04 mg・L ⁻¹ 以下
トリクロロ酢酸	0.3 mg・L ⁻¹ 以下
ジクロロアセトニトリル	0.08 mg・L ⁻¹ 以下
抱水クロラル	0.03 mg・L ⁻¹ 以下
イソキサチオン	0.008 mg・L ⁻¹ 以下
ダイアジノン	0.005 mg・L ⁻¹ 以下
フェニトロチオン	0.003 mg・L ⁻¹ 以下
イソプロチオラン	0.04 mg・L ⁻¹ 以下
クロロタロニル	0.04 mg・L ⁻¹ 以下
プロピザミド	0.008 mg・L ⁻¹ 以下
ジクロロボス	0.01 mg・L ⁻¹ 以下
フェノブカルブ	0.02 mg・L ⁻¹ 以下
クロルニトロフェン	0.005 mg・L ⁻¹ 以下
イプロフェンホス	0.008 mg・L ⁻¹ 以下
EPN	0.006 mg・L ⁻¹ 以下

このうちチウラム、シマジン、イソキサチオン、ダイアジノン、フェニトロチオン、イソプロチオラン、クロロタロニル、プロピザミドは1990年に設定されたいわゆるゴルフ場農薬であった。このように、特にゴルフ場で使用される農薬を主眼に置い

て規制値が設定されたにもかかわらず、ゴルフ場から流出する農薬を実際のゴルフ場で精密に調査・研究し、系統的に解析した例は少ない。さらにゴルフ場排水が混入した河川水が飲料水源として利用される場合、残留農薬の人間に対する影響評価を行うためには農薬流出モデルでさまざまな条件下での流出濃度、流出量をシミュレートする必要があるが、現在のところそのような流出モデルの構築を報告した文献はほとんど見あたらない。

1.3.3 本論文で取り上げる課題

本論文ではゴルフ場から公共用水域への農薬の流出機構を明らかにし、農薬の流出を予測するシミュレーションモデルを構築することで、ゴルフ場排水中に含まれる農薬の水質基準に対する評価やリスクアセスメントによる飲料水の安全性評価に資することを目的としている。

そのために、第2章では実際のゴルフ場排水中の農薬の濃度と流出量を調査した。定期調査の採水は1週間に1回の頻度で2年間継続し、その期間内に降雨時の流量変動に応じて15分から数時間間隔で採水を行う降雨時精密調査を5回行った。これらの調査結果を基にして、農薬の流出濃度、流出量の長期的な変動と降雨による短期的な変動を解析し、農薬の流出特性を明らかにした。

第3章では、上流の森林流域からゴルフ場に流入する森林流出水の特徴を解析した。森林流出水からは調査期間を通じて1度も農薬が検出されなかったため、水質汚濁物質（窒素、リン、化学的酸素要求量）の流出濃度の変動特性について解析を行った。

第4章では、降雨時における農薬の流出量を1時間単位でシミュレートするゴルフ場農薬短期流出モデルを構築した。モデルでは、ゴルフ場で最もよく用いられる除草剤の一種で、水道水質基準の健康に関する項目に含まれているシマジンを対象とした。さらにモデルのパラメータの変動が農薬の降雨時流出に及ぼす影響を検討し、短期的なシマジンの流出量を削減するための対策を検討した。

第5章では、農薬の流出量を日単位で1年間シミュレートするゴルフ場農薬長期流出モデルを構築した。対象とした農薬は短期モデルと同様シマジンで、農薬の流出に及ぼす諸条件の影響をモデルで検討し、長期的なシマジンの流出量を削減するための対策を検討した。

第2章 ゴルフ場からの農薬の流出特性

2.1 概要

2.1.1 はじめに

ゴルフ場から流出する農薬の流出濃度、流出量は、農薬の散布時期や気象条件によって大きく影響を受ける。しかしこれまでゴルフ場流出農薬を長期にわたって詳細に研究した例は少ない。短期的には、窒素やリンなどの汚濁物質の流出量が降雨時に晴天時よりもオーダー単位で大きくなることが知られている³⁴⁻³⁶⁾が、農薬の降雨時流出を研究した例はほとんどない。本章では、実際のゴルフ場排水河川において頻度の高い定期調査と降雨時の精密調査を行い、ゴルフ場流出農薬の流出特性について解析した。

2.1.2 従来の研究

(1) 農地施用農薬の公共用水域への流出率

農地施用農薬による水質汚染についてはこれまで多くの研究例がある。このうち畑地に施用された農薬の流出に関する研究は、欧米で報告例が多い。Wauchopeはその総説³⁷⁾で、有機塩素系殺虫剤は残留期間が長いために降雨パターンに関わらず流出率が約1%であると述べている。さらに土壌表面に散布された除草剤や水溶性粉剤の除草剤が5%以上の流出率になることがあったことを除けば、散布後1~2週間にある程度以上の降雨がなければ、農薬の流出率は0.5%以下であることが多いとしている。

わが国では、畑地からの農薬の流出について綿密な調査に基づく研究は見あたらないが、水田で使用された農薬の流出については比較的多くの研究例がある(Table 1-2)。それらの多くは農薬の流出率として1~数%を報告しているが、中には5%を越えた例もある。丸は除草剤の水溶解度と流出率の関連^{38, 39)}を検討し、農薬の水溶解度と表面流出水中の最高検出濃度および表面流出による農薬の流出率には両対数で直線関係が認められたことを報告した。降雨時における水田施用農薬の流出については沼辺ら¹⁸⁾が詳細な実地調査を行い、約2カ月間の定期調査から計算した総流出量に対して、その間に測定した1降雨による流出量が除草剤では20~25%、殺虫剤では5~10%に相当したことを報告している。

(2) ゴルフ場流出農薬の長期的な濃度変動

ゴルフ場から流出する農薬の濃度、流出量を長期間、高い頻度で測定した研究は、筆者らの報告^{25, 40, 41)}の後、数例が報告されている。

石黒ら⁴²⁾は福岡県内の総面積約70ha、芝地面積約49haのゴルフ場で散布された殺虫剤のダイアジノン、フェニトロチオンおよび除草剤のダクタール、オルソベンカーブについて、1988年10月から1989年8月にかけて調整池、ゴルフ場排水の流入河川およびゴルフ場から500m以内にある11本の井戸水の農薬汚染調査を行い、その結果を報告している。ダイアジノンの調整池での濃度は、散布直後に $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ から $0.3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ にわずかに上昇し、約3週間で散布前の水準に戻った。しかしその後の降雨で最高 $0.6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ まで上昇し、徐々に減少した。排水流入河川では、調整池から大量の水が放流された時期に $0.14 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 検出されたが、それ以外の調査では検出限界以下であった。フェニトロチオンは、ダイアジノンと異なり局所的に散布されたため、散布直後に調整池から低濃度で検出されただけであった。ダクタールは、散布直後には調整池で顕著な濃度上昇が認められなかったが、散布1週間後の30mm程度の降雨の後に最高 $4.23 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ に急上昇した。その後徐々に濃度は低下したが、3カ月間検出された。排水流入河川でも、低濃度ながら散布後約1カ月は検出された。ゴルフ場周辺の井戸水からは、ダイアジノン、フェンチオン、フェニトロチオン、ダクタールおよびオルソベンカーブはいずれも定量限界濃度 ($0.01 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 以上では検出されなかった。

寺沢ら⁴³⁾は、長野県内の3カ所のゴルフ場(B, G, Kゴルフ場)で、それぞれのゴルフ場で使用されている農薬のうち使用量の多い薬剤の中から適宜選定した農薬について、1989年7~11月にゴルフ場流出河川の流域末端での主要流出口あるいは調整池において水質調査を行った結果を報告している。Bゴルフ場ではイソプロチオラン、フルトラニルの複合剤(商品名グラステン)の散布後約2週間、排水口からイソプロチオランとフルトラニルが検出された。MBPMC(ターブカルブ)はフェアウェイに散布後数カ月以上経過していると考えられたが、調査期間を通じて検出された。Gゴルフ場では殺虫剤のDDVPとフルトラニルが検出された。DDVPは芝登録のない農薬であるが、殺虫剤のDEPが加水分解して生成したと考えられる。Kゴルフ場では、まとまった降雨の後DDVPと殺菌剤のイプロジオンが3週間にわたって検出された。

沼辺⁴⁴⁾は北海道のゴルフ場において、積雪地域における殺菌剤のトルクロホスメチルとフルトラニルの流出調査を行った結果を報告している。調査は1992年12月か

ら1993年8月まで散布直後は毎日、散布後1カ月は2~7日間隔、その後の積雪期は月2回、融雪期は3~8日間隔、5月以降は月2回の頻度で行った。採水はゴルフ場内にある農業用水供給用ダムの放流水(St. 2)と、St. 2の集水域を含む全ゴルフ場の約70%が集水域となる排水河川(St. 4)などで行った。トルクロホスメチルはSt. 4では散布翌日から検出されはじめ、散布4日後の降雨時には期間中の最高濃度($112 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)に上昇した。その後徐々に濃度は低下したが、6日後の降雨時に濃度が上昇した。積雪期には、流出濃度は徐々に低下したが検出限界以下になることはなく、融雪期には再び最高 $17 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ まで上昇した。融雪終了後も降雨により一時的に濃度が上昇し、その後も7月まで検出され続けた。St. 2では散布3日後に初めて検出され、6日後の降雨では急激な濃度上昇は見られず、ダム水位の上昇に対応して濃度は上昇した。その後はほぼSt. 4と同様に変動した。フルトラニルは、いずれの地点でもトルクロホスメチルと類似した流出変動を示した。融雪後8月末まで検出され、流出期間はトルクロホスメチルよりも長期間であった。

伏脇ら⁴⁵⁾は、ゴルフ場散布農薬によるゴルフ場排水口、調整池、排水流入河川などの公共用水域で各地方自治体が行った水質汚染の実態調査の結果を概説されている。散布された農薬のゴルフ場排水中の最高濃度はベンスリド(SAP)の $340 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、次いでフルトラニル $56 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、イソプロチオラン $51 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ であった。これらの値はいずれもゴルフ場使用農薬に関わる排水についての指針値(Table 1-3)を超えるものではなかった。またゴルフ場排水が流入する公共用水域での河川水中農薬濃度の最高値はイソプロチオランの $22 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ であった。厚生省の指針(Table 1-3)に基づいて1990年に実施されたゴルフ場排水口などにおけるゴルフ場使用農薬水質調査結果では、1,455カ所のゴルフ場で約5,000検体の測定が行われた。そのうちで指針値を超えたものは10検体であり、その内訳は殺菌剤のオキシシン銅(1検体)、除草剤のシマジン(8検体)、プロピザミド(1検体)であった。

(3) ゴルフ場流出農薬流出の降雨時の濃度変動

降雨時にゴルフ場から流出する農薬の濃度、流出量を測定した研究は、筆者らの報告^{25, 40, 41)}の後、数例が報告されている。

家合ら⁴⁶⁾は、新潟県のAゴルフ場の調整池排水口では除草剤アシュラムを1991年10月1日~10日まで10日間、Bゴルフ場の調整池排水口ではアシュラム、除草剤ナプロバミドおよび殺菌剤フルトラニルを1991年10月18日から30日まで約2週間測定した結果を報告している。採水は、散布後の降雨時は4時間間隔で、それ以外は1

日1回の頻度で行った。Aゴルフ場ではアシュラムが散布4日後の降雨（降水量43.5mm）で初めて検出され、それから4時間後に最高濃度（ $4.4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ）になった。その後濃度は急激に減少したが、降雨終了から3日後でも $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ のオーダーで検出された。Bゴルフ場では、アシュラムとナプロパミドが微量ではあるが散布直後から検出され、散布4日後の降雨（降水量13.5mm）開始とほぼ同時に排水口から高濃度で検出され、約4時間後にアシュラムは $7.4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、ナプロパミドは $57 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ の最高濃度を示した。その後濃度は急激に減少したが、降雨終了から5日後の検出濃度はアシュラム $0.8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、ナプロパミド $3.3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ であった。フルトラニルは散布後約3カ月経過していたが、降雨前には約 $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ のオーダーで検出された。しかし降雨時に濃度が急激に上昇することはなかった。アシュラムとナプロパミドの調査期間の流出率を試算すると、それぞれ約0.9%、約1.6%であった。このうち降雨日の流出量が占める割合は、アシュラムが58%、ナプロパミドが60%であった。

堀ら^{47, 48)}は、石川県内のゴルフ場でベンスリド、イプロジオン、ダイアジノン、シマジン、ペンディメタリンの5種類の農薬について、7月～10月の4回の降雨について30分から数時間間隔で調整池への流入水と調整池からゴルフ場外へ流出する排水路で農薬濃度と流量を測定した結果を報告している。ベンスリドは調査の約2.5カ月前にフェアウェイ、ラフに大量（10.5kg）に散布された。調査開始時から流入水ではすでに $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ を超える濃度で検出され、降雨（降水量13.6mm）時の流量ピーク時に最高 $24.7 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 検出された。しかし、調整池流出水では降雨期間中も $14 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 前後で変化は小さかった。調査前日に散布が行われた別の降雨時（降水量10.9mm）でも同様の濃度変動を示し、最高濃度は $8.26 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ であった。イプロジオンは降雨時調査（降水量13.5mm）の2日前にごく少量（0.5kg）散布され、調整池流入水が流量増加時に最高で $18 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ に達した。調整池流出水はほとんどが検出限界以下であった。ダイアジノンは降雨（降水量26.7mm）1カ月前に0.5kg散布されたが調整池からは検出されず、調整池流入水には流量増加時にごく低濃度（ $0.01\sim 0.13 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ）で検出されたに過ぎなかった。シマジン、ペンディメタリンとも散布前日にそれぞれ0.8、2.6kg散布されており、調整池流入水は降雨（降水量10.9mm）による流量ピーク時にそれぞれ 92.4 、 $13.3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ の最高濃度で検出された。その後濃度は流量漸減時に徐々に低下した。調整池流出水では濃度変動は小さかったが、濃度レベルは流入水の定常流量時の濃度よりも高かった。これらの結果から、降雨期間中の流出水量（Q）と農薬流出負荷量（L）には $L = k Q^n$ （k, nは定数）の関係が成立し、両対数グラフの傾きが散布後の経過日数が長いと小さいことから、散布後の

経過日数が長くなるほど流出水量への依存性が小さくなるとしている。これは農薬が時間の経過とともに鉛直方向に浸透するため、降雨時の流出に寄与する土壌表面の残留量が相対的に小さくなるためと考察している。

沼辺ら⁴⁴⁾は、北海道のゴルフ場で1992年11月19日から22日の降雨時（降水量13mm）について、30分から3時間間隔で調査を行った結果を報告している。この降雨時はトルクロホスメチルの散布直後（124.1kg）で、フルトラニルの散布後（3.5kg）約3.5カ月経過していた。採水はゴルフ場内にある全ゴルフ場の約70%を占める排水河川で行った。溶存態トルクロホスメチル（D-TOL）は流量の増加とともに濃度と負荷量が上昇し、流量ピーク時にいずれも $9.55 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.37 \text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$ でピークとなった。その後流量の増減に対応して濃度、負荷量とも変動したが、降雨終了後2日間は降雨前よりも濃度、流出量とも大きかった。溶存態フルトラニル（D-FLU）も同様の変動を示した。粒子態トルクロホスメチル（P-TOL）は溶存態濃度が急上昇した直後から検出され、溶存態と同様に変動した。溶存態に対する粒子態の比率は0.5～8.7%であった。粒子態フルトラニル（P-FLU）は大部分が溶存態で流出した。これらの結果よりこの1降雨による流出率は、D-TOLは0.33%、D-FLUは1.6%と試算している。

2.2 調査方法

(1) 集水域の概況

本研究では、琵琶湖流域に属する滋賀県内のDゴルフ場を調査対象とした（Fig. 2-1）。調査定点をDゴルフ場の中央部を貫流する河川の流入点（B地点）と流出点（A地点）に設定し、農薬濃度と流量を実測した。流入定点の集水域（上流域）の集水面積は23.8ha、標高は280～496m、斜面の平均斜度は約20度で、人家・田畑などの人為的な汚濁負荷発生源は存在しない。集水域はヒノキとスギを主とする造林地で、一部にアカマツが混在している。立木の胸高直径はヒノキ、アカマツ、スギとも50cm前後のものが多く、植林後間もないヒノキ、スギ林もある。

流出定点の集水域は79.5haで、前記森林を含む26.6haの森林流域と総面積118.3haのDゴルフ場の中央部分の52.9haのゴルフコースからなっている。標高は243～280m、斜面の平均斜度は約4度である。Dゴルフ場の約60%は芝地で、他の部分は砂地（バンカー）、低木、マツ林、池（ウオーターハザード）、道路などである。ゴルフ場では数カ所から河川水を9カ所のウオーターハザードに導水している。なお、1990年6月に排水路の流路変更工事が行われ、新たに7.5haのゴルフコースが集水域に加わった。

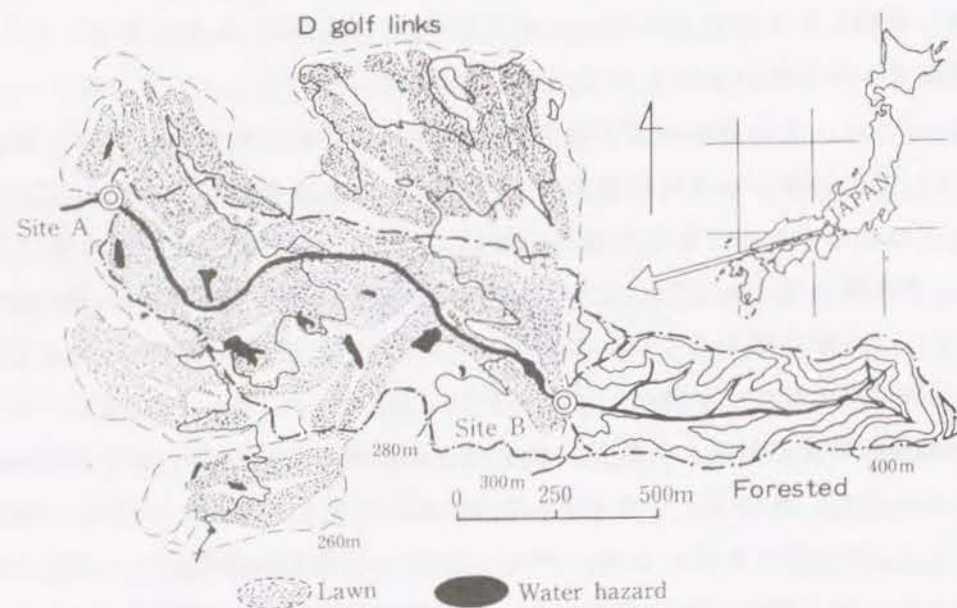


Fig. 2-1. Study area and observation sites.

Table 2-1. Chemical properties of the soil on surface layer of the forested area.

pH	EC	N	P	C	Phosphate absorption coefficient ($P_2O_5g \cdot kg^{-1}$)	Ammonium absorption coefficient ($NH_4g \cdot kg^{-1}$)
(μS)	(%)	(%)	(%)	(%)		
4.99	59.1	0.132	0.036	2.92	7.26	3.05

基岩地質はゴルフ場、森林いずれの流域も粗粒花崗岩で、ゴルフ場では表層土壌である花崗岩風化殻土壌・マサ土にシバが移植されている。森林流域の9地点から表層土壌（0～15cm）を採取し、等量混合して分析した表層土壌の理科学性をTable 2-1に示した。

(2) 農薬の分析

両定点における農薬濃度の定期調査は、1988年9月から2週間に1回の頻度で始め、1989年4月からは1週間に1度の頻度で行った。農薬の使用量が年度ごとに報告されるため、以下では1989年4月から1991年3月までの2年間について年度ごと

Table 2-2. Hydrological conditions of the five storm runoff events.

No.	Observed period	Rainfall		
		Total mm	Max. intensity $mm \cdot hr^{-1}$	Discharge ^{a)} mm (%)
1	Apr. 23-26, 1989	36.5	6.7	16.0 (43.8)
2	Aug. 26-29, 1989	188	29.2	138 (73.4)
3	Oct. 16-19, 1989	23.9	7.1	16.7 (69.9)
4	Sep. 03-04, 1990	6.5	5.5	0.3 (4.6)
5	Oct. 25-28, 1990	16.1	7.2	5.2 (32.3)

a) Net direct runoff from D golf links.

にまとめた。ただし、1989年度（1年目）、1990年度（2年目）とも欠測が各1回あり、調査回数はそれぞれ50回であった。

降雨時の精密調査はこの間に5回行った。それぞれの調査時の水文条件をTable 2-2に示した。降雨時の採水は流量の変動時応じて15分から12時間間隔で行い、農薬濃度の分析はハイドログラフを参考にして適宜混合したコンポジットサンプルについて行った。

採水は使用直前にアセトンおよびヘキサンでよく洗浄した5Lのガラス製容器を用い、流出定点、流入定点とも流心付近から直接採取した。さらに2L容のPVC製広口ビンでも採水を行い、EC、pH、SS（浮遊物質）、窒素およびリンの形態別濃度、化学的酸素要求量（COD）を測定した。採水時には水位、水温、気温の測定も行った。

ゴルフ場で使用された農薬の種類は調査開始前に特定することができなかった。福島ら^{4,9)}による淀川下流の水道原水中に含まれる一連の農薬を対象とした分析法を採用した。分析対象とした一連の農薬は、主に畑地で使用されるシマジン、アトラジン、水田・芝地で使用されるオキサジアゾン、主に水田で使用されるシメトリン、イプロフェンフォス（IBP）、エジフェンフォス（EDDP）、チオベンカルブ、メトルカルブ（MTMC）、フェノブカルブ（BPMC）、プロパホス、XMC、水田・畑地・果樹園で使用されるフェニトロチオン、ダイアジノン、ジクロルボス（DDVP）、水田・畑・マツに使用されるフェンチオン（MPP）であった（Table 2-3）。このうちDゴルフ場排水から検出された農薬はTable 2-5に示した5種類であった。

Table 2-3. 分析対象とした農薬の物性と毒性

国際名 一般名	化学名	水溶 解度 (mg・L ⁻¹)	蒸気圧 ^{a)} (mmHg)	毒性 ^{b)} 区分 mg	魚毒性 ^{c)} mg・L ⁻¹	ADI mg
除草剤						
・Simazine CAT, シマジン	2-chloro-4,6-bis(ethyl- amino)-1,3,5-triazine	5	6.1・10 ⁻⁹	>5000 普通物	>40 A	-
・Atrazine アトラジン	2-chloro-4-ethylamino- 6-isopropylamino-1,3,5- triazine	33	3.0・10 ⁻⁷	3080 普通物	>10 A	-
・Oxadiazone オキサジアゾン ロスター	5-tert-butyl-3-(2,4- dichloro-5-isopropoxy- phenyl)-1,3,4-oxadiazol- 2(3H)-one	0.7	<10 ⁻⁶	>8000 普通物	3.2 B	-
・Simetryn シメトリン キーボン	2,4-bis(ethylamino)-6- methylthio-1,3,5- triazine	450	7.1・10 ⁻⁷	750 普通物	26 A	-
・Thiobencarb ベンチカルブ サターン	S-4-chlorobenzyl di- ethylthiocarbamate	30	2.2・10 ⁻⁵	130 普通物	1.7-3.6 B	-
殺菌剤						
・Iprofenfos イプロフェン IBP	S-benzyl O,O-diiso- propyl phosphorothio- ate	1000	<10 ⁻⁶	490 普通物	5.1 A	0.3
・Edifenphos EDDP ヒノザン	O-ethyl S,S-diphenyl phosphorodithioate	5	-	100-260 普通物	1.3-1.6 B	0.003
殺虫剤						
・Metolcarb MTMC マサイト	m-tolyl methyl- carbamate	2600	1.45・10 ⁻³	580 劇物	22.2 B	-
・Fenobucarb BPMC, ハッパ	o-sec-butylphenyl methylcarbamate	僅溶	0.808	623-657 劇物	12.6 B-s	-
・Propaphos プロパホス カヤホス	4-methylthiophenyl dipropyl phosphate	125	-	70 劇物	4.8 B	-
・XMC マクハール	3,5-xylyl methyl- carbamate	易溶	-	542 劇物	>40 B	-
・Fenitrothion MEP, スミチオン	O,O-dimethyl O-4-nitro- m-tolyl phosphoro- thioate	14	6・10 ⁻⁴	800 普通物	4.1 B	0.003
・Fention MPP, ハンシット	O,O-dimethyl O-4- methyl-thio-m- tolylphosphoro thioate	54-56	3・10 ⁻⁵	190-615 劇物	2.0 B	0.0005
・Diazinon ダイアジノン	O,O-diethyl O-2-iso- propyl-6-methyl- pyrimidin-4-yl phosphorothioate	40	1.4・10 ⁻⁶	250-285 劇物	3.2 B-s	0.002
・Dichlorvos DDVP	2,2-dichlorovinyl dimethyl phosphate	10000	1.2・10 ⁻²	56-80 劇物	4 B	0.004

a) 20℃ b) 急性経口毒性の体重kg当たりLD₅₀値(ラット), および毒性指定

c) 魚毒性50%致死濃度(コイ), および登録農薬の魚毒性ランク

(3) 農薬の分析方法

検水は直ちに実験室に持ち帰り, 原則として採水後1日以内に次の方法で抽出・濃縮操作を行った。2.5Lの検水を150mLのジクロロメタンで振とう抽出し, 水層とジクロロメタン層に分離した。水層にジクロロメタン100mLを加えて再度振とう抽出した後ジクロロメタン層を合わせ, 無水硫酸ナトリウムで脱水後KD(クデルナーダーニッシュ)装置に移した。KD装置にヘキサン50mLを添加し, 水浴上で5mLに濃縮した。濃縮液は20℃で保存し, 定量操作に供した。

農薬の同定と定量は検出器にECD, FPD, N.P.FIDを用いたガスクロマトグラフまたはガスクロマトグラフ-質量分析装置で行った。それぞれの分析条件は以下の通りである。

・測定機器: SHIMADZU GC-7AG(FPD, ECD)

カラム: SHIMADZU CPB-M25-0.25

気化室温度: 230℃

検出器温度: 230℃

昇温プログラム: 100℃(2min)-8℃・min⁻¹-230℃(8min)キャリアガス: 高純度ヘリウムガス, 2.0mL・min⁻¹

サンプル注入量: 1.0~2.0mL

・測定機器: SHIMADZU GC-13A(N.P.FID)

カラム: J&W DB1, 25m-0.25mm

気化室温度: 200℃

検出器温度: 250℃

昇温プログラム: 140℃(2min)-20℃・min⁻¹-180℃-5℃・min⁻¹-215℃-20℃・min⁻¹-230℃(1min)キャリアガス: 高純度ヘリウムガス, 2.0mL・min⁻¹

サンプル注入量: 1.0mL

・測定機器: VARIAN3400(GC)-Finnigal Mugnum ITD-800(MS)

カラム: J&W DB1, 25m-0.25mm

気化室温度: 250℃

イオン化室温度: 250℃

昇温プログラム: 60℃(2min)-20℃・min⁻¹-180℃-5℃・min⁻¹-280℃(3min)キャリアガス: 高純度ヘリウムガス, 1.0mL・min⁻¹

サンプル注入量: 1.0mL

各農薬の定量限界濃度はオキサジアゾンが0.05μg・L⁻¹, それ以外の農薬は0.01μg・L⁻¹で, クロマトグラフ上にピークは認められたが定量限界濃度以下であった場合は痕跡(tr)とした。農薬の流出形態別調査では, ガラス繊維ろ紙(東洋ろ紙GS25 孔

径1 μ m)でろ過した検水について分析した濃度を溶存態、ろ過前のサンプルの分析値とろ過後の分析値の差を吸着態とした。

(4) 水文・気象調査

流出定点には6x6x8mの三角形で深さ約50cmの沈砂池があり、そこから3面コンクリートブロック(幅2.7m, 高さ1.5m)で直線上に整備された排水河川より河川水が流出する。水位標は排水河川の沈砂池から下流側3mの地点に設置した。降雨の流量変動時に低水位時には浮子法で、高水位時には電磁流速計で流速を測定し、流水断面積と流速から計算した流量と水位より予め最小二乗法で求めた水位-流量関係式を用いて、流量を水位から計算した。水位の測定は採水時に必ず行い、その他に1991年10月から1年間は自記水位計による連続記録も行った。

流入定点の流量は、採水定点の約30m下流に設置されている三角堰で測定した。堰から上流約20mの区間は3面コンクリートブロック(幅2.1m, 高さ0.9m)で直線上に整備されており、堆砂などによる河川断面の形状変化はなく、流速が堰の影響を受けることもなかった。流量は、流水が三角堰の上端を越えない場合は越流水量を直接PVC製容器で測定した実測流量から、越えた場合は堰の約10m上流で電磁流速計によって測定した流速と流水断面積から求めた流量から、それぞれ最小二乗法で水位-流量関係式を求め、水位から計算した。水位の測定は自記記録計による連続観測の他に、採水時にも必ず行った。

日雨量は、調査定点の南西約2kmにあるシオノギ製薬油日ラボラトリーによる0.5mm転倒マス型普通自記雨量計の観測値を用いた。日平均気温は、同ラボラトリーのデータを用いた。

2.3 実験結果

2.3.1 水文条件

Fig. 2-2に2年間の月降水量、月平均気温と流出定点と流入定点の採水時(必ずしも定時ではない)の月平均水温を示した。降水量は1年目は1,840mmで平年並みであったが、2年目はやや多く2,180mmであった。月最高・最低・年平均気温は1年目はそれぞれ25.0, 0.7, 13.3 $^{\circ}$ C、1990年度はそれぞれ26.5, 1.7, 14.3 $^{\circ}$ Cで、1990年の方がいずれも約1 $^{\circ}$ C度高かったが、いずれの年度も暖冬傾向であった。流入・流出定点の河川水温の2年間の平均値はそれぞれ17.0, 13.1 $^{\circ}$ Cで、流出定点の方が流入定点よりも3.9 $^{\circ}$ Cも高く、8月には27.5 $^{\circ}$ Cにも達した。このことから、ゴルフ場

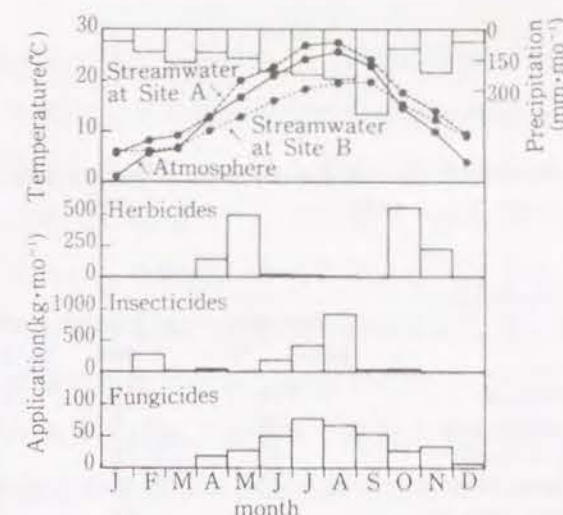


Fig. 2-2. Climate conditions of the study area and the amounts of monthly applications of the pesticides on D golf links.

排水の河川水への影響が大きいことがわかる。

2.3.2 農薬使用量

使用された農薬の種類、使用量、使用日は、Dゴルフ場が町役場に提出した農薬使用リストによった。以下では農薬の使用量は、記載された製剤量とそれぞれの製剤の原体含有率⁵⁾から計算した原体量で示した。ただし、溶液製剤は比重を1として計算した。Fig. 2-2に2年間の月平均使用量を示した。除草剤は春と秋のそれぞれ約2カ月間に集中して使用され、その他の時期の使用量は僅少であった。殺虫剤は2月(マツクイムシ防除)と6~8月に使用された。殺菌剤は4月から12月まで長期にわたって使用されたが、7月に最も多く使用された。それぞれの農薬の年間使用量はTable 2-4に示した。

2.3.3 農薬濃度の経時変動と検出率

流出定点の流出水は、ゴルフ場流出水と上流の森林流出水からなっているので、ゴルフ場流出水中の農薬の正味の流出濃度Cは、前報と同様に流入・流出定点における農薬濃度と水量から次式によって求めた。

$$C = \frac{C_0 \cdot Q_0 - C_1 \cdot Q_1}{Q_0 - Q_1} \quad \dots (2-1)$$

Table 2-4. Amount of pesticides used on D golf links and application times for a year.

Use	Pesticides	1989 ^{a)}		1990 ^{b)}	
		Amount kg·km ⁻² ·y ⁻¹	Application times	Amount kg·km ⁻² ·y ⁻¹	Application times
Herbicide	Asulam	114	23	128	30
	Butamifos	79	5	93	12
	Triclopyr	92	18	51	15
	Methyldymron	43	8	86	7
	Benfluralin	41	14	31	12
	Simazine	38	15	20	19
	Napropamide	33	9	13	10
	Pendimethalin	-	-	28	9
	Oxadiazon	25	7	-	-
	2,4-D	11	8	-	-
Insecticide	Pyrazosulfronethyl	-	-	0.5	9
	Monocrotophos	64	1	85	26
	Fenthion	144	5	-	-
	Fenitrothion	17	7	41	13
	Pyridaphenthion	-	-	42	6
	Levamisol	7.4	6	12	3
	Diazinon	10	5	-	-
Fungicide	Trichlorfon	8.9	4	0.4	1
	Tolclophos-methyl	12	2	53	11
	Iprodione	47	15	19	10
	Flutoluanil	19	11	49	19
	Chloroneb	28	3	16	2
	Isoprothiolane	15	11	26	13
	Oxine copper	22	6	-	-
	Fenarimol	-	-	2.7	4

a) from Apr. 1989 to Mar. 1990. b) from Apr. 1990 to Mar. 1991.

ここにC_o, C_iおよびQ_o, Q_iはそれぞれ流出・流入定点の農薬濃度と流量である。2年間の定期調査による農薬の正味の流出濃度（以下単に流出濃度と記す）とそれぞれの農薬の使用時期と量をFig. 2-3, 2-4に経時的に示した。Table 2-5には年度ごとに計算したゴルフ場流出水中の農薬の検出率、最低・最高および平均検出濃度を示した。ここで、検出率は年間測定回数(50回)に対する検出限界以上の濃度で検出された測定回数の比率、平均検出濃度は定量限界以上の濃度で検出された流出濃度の算術平均値である。

(1) 除草剤

シマジン：1年目は春期に7回、16kg·km⁻²、秋期に8回、22kg·km⁻²使用された。流出濃度の経時変動を見ると、1年目はその年の最初の使用直後に流出濃度は上昇した。最も高濃度で検出されたのは、春期の最後の使用が終わってから2週間以上経過した5月23日の降雨時(8.5μg·L⁻¹)であった。秋期は、使用回数、使用量とも春期を上回ったが、それによる濃度上昇は春期ほど大きくはなかった。各期の使用後のそれぞれ夏期、冬期をみると、低濃度ではあるが定常的に流出し、冬期は夏期より高い0.1μg·L⁻¹前後の濃度レベルで検出された。

シマジンの環境中での消失要因は、光分解や揮散よりも微生物による分解が大きい^{4,6)}といわれている。夏期より冬期の方が平水時の濃度レベルが高くなったのは、主に秋期に使用されたシマジンの分解速度が気温の低下による微生物活性の低下とともに小さくなったことによると考えられる。

2年目は春期に15回、18kg·km⁻²、秋期は4回、2kg·km⁻²使用された。最初の使用は5月7日に行われ、流出濃度は5月16日に7.8μg·L⁻¹に達した。その後も使用されたが降雨がなく、濃度はいったん低下したが、春の最後の使用直後の降雨時(6月5日)に2年間を通じて最高の32.7μg·L⁻¹が検出された。後述するように降雨によって流出濃度が上昇する流量増加時に採水されたためであろう。その後濃度は低下したが、7月16日には第3のピークが現れた。この日の流量を見ると、流入点は6.4L·s⁻¹、流出点は7.5L·s⁻¹で、上流森林の約2倍の集水面積を有するゴルフ場を通過する間に流量はほとんど増加しなかった。一方、流出点の農薬流出量は、前後の定期調査の流出量とほとんどかわらなかった。このことから、流出河川に数カ所設けられている取水点から導水しているウオーターハザードのうち、森林流出水が占める比率の大きい上流側にあるウオーターハザードの水が渇水のために芝地の散水に使われた結果、流出点でゴルフ場排水の比率が大きくなったため濃度が上昇したと推測された。その後濃度は低下し、8月中旬には使用前のレベルに戻った。秋期は濃度上昇はごくわずかで、1年目でみられた冬期の方が夏期よりも高い濃度で流出が続く現象も認められなかった。これは、秋期の使用量が1年目の1/10以下であったためと考えられる。

このようにシマジンは、使用量、時期、さらに降雨条件などもが両年で異なったが、Table 2-5に示したように1年目、2年目とも98%の高率で検出され、残留性の高い農薬であることがわかった。また平均検出濃度、最高検出濃度とも他の農薬よりも1オーダー高かった。

Table 2-5. Detection rates and concentrations of pesticides in the discharge from D golf links.

Pesticide	Detection rate(%)	1989		Detection rate(%)	1990	
		Conc. ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	range		Conc. ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	range
Simazine	98	tr ^{b)}	8.46	98	tr - 32.7	1.65
Atrazine	62	tr	1.71	96	tr - 1.20	0.08
Oxadiazon	60	tr	6.36	40	tr - 3.46	0.57
Diazinon	92	tr	0.42	2	0.02	0.02
Fenitrothion	0	nd ^{c)}	-	32	tr - 5.64	0.42
Fenthion	0	nd	-	0	nd	-

a) Arithmetic mean except for tr. and nd.

b) Detected at the trace level. c) Not detectable level.

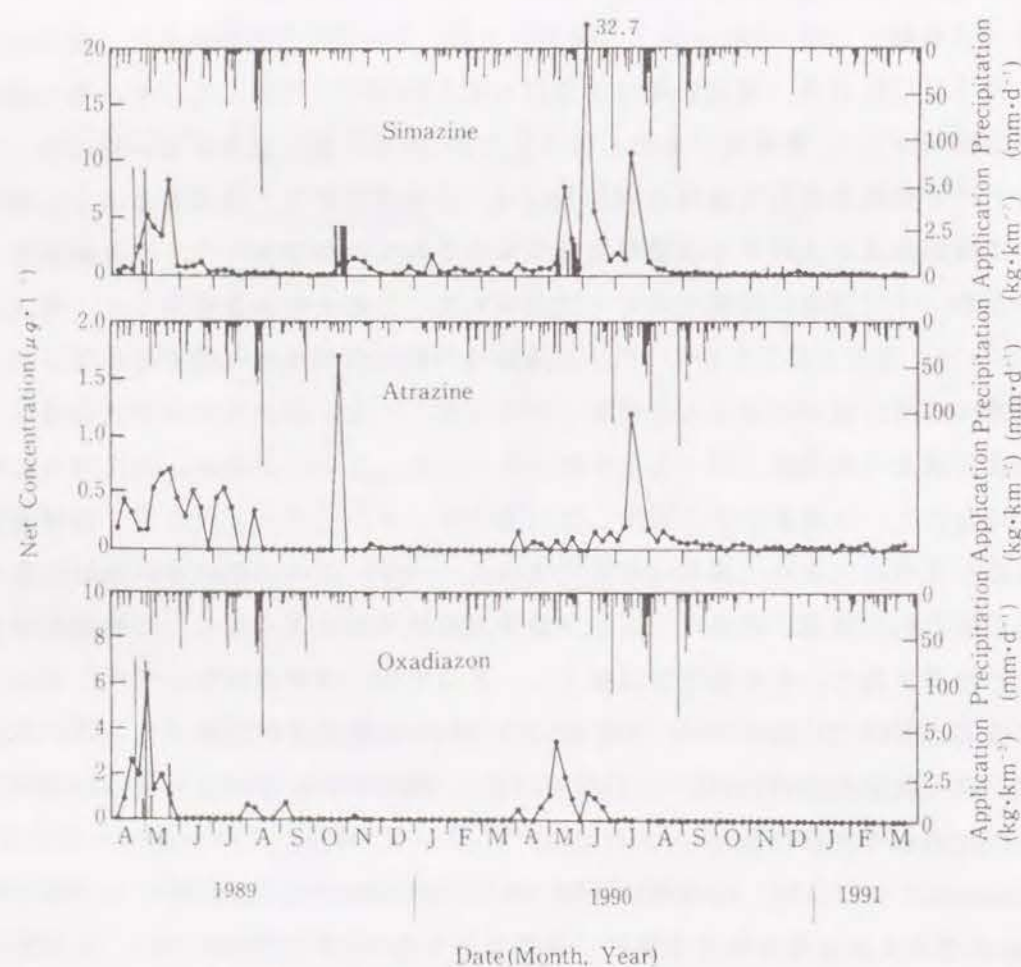


Fig. 2-3. Seasonal changes of the concentrations of herbicides in the discharge from D golf links.

アトラジン：Dゴルフ場の使用農薬リストにはアトラジンは2年とも記載されていない。しかし、いずれの年も4～8月に $0.1\sim 1.7\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ の流出が検出され、流出時期はシマジンの高濃度流出時期とほぼ一致していた。平均検出濃度はシマジンの1/3～1/20であった。9月以降をみると、比較的多量のシマジンが使われた1年目の10月にアトラジンのピークも現れた。しかし、シマジンの使用量も少なく、特に濃度が高くなることはなかった2年目は、アトラジンも濃度が高くなることはなかった。ただし冬期は低濃度ではあったが継続して検出された。そのため、検出率は1年目は62%であったが、2年目は96%の高率になった。

芝用に登録されている除草剤には、アトラジンとシマジンが3:8または1:10で混合されている2種類の製剤があり、そのいずれかが使用された可能性が高い。また、アトラジンとシマジンはトリアジン系の除草剤で、ともに土壌残留性は大きいといわれている。

オキサジアゾン：1年目は4月下旬から5月中旬に7回、合計 $25\text{kg}\cdot\text{km}^{-2}$ 使用され、うち6回はシマジンと同時に使用された。オキサジアゾンは、使用時期と高濃度流出時期がよく一致した。使用後は1週間で定量限界以下となった。しかし、春期の最後の使用から約2カ月経過した7月下旬から9月上旬の降雨時に $0.5\sim 0.7\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ の流出が認められた。オキサジアゾンは残効期間が長い^{5,4)}と言われており、土壌中に残留していた農薬が比較的大きな降雨時に低濃度ではあるが流出してきたと考えられる。

2年目は、Dゴルフ場の農薬使用リストにオキサジアゾンは記載されていない。ところが、2年目も4～6月にかけて1年目とほぼ同じ濃度レベルで流出ピークが認められ、検出率も40%で、1年目の60%に匹敵した。記載のあった1年目は7回のうち6回は使用日がシマジンと一致し、かつオキサジアゾンとシマジンの使用量比が毎回ほぼ10:7であった。さらに、2年目もシマジンの使用時期とオキサジアゾンが高濃度で検出された時期がほぼ一致した。これらのことから、オキサジアゾンは2年目もシマジンと同時に使用されたと推察された。

(2) 殺虫剤

ダイアジノン：1年目は $10\text{kg}\cdot\text{km}^{-2}$ が6～8月に5回に分けて使用された。流出濃度の経時変動をみると、使用期間は少し上昇しただけで特にピークを形成することはないが、この期最後の使用（8月8日）から4週間後の降雨と重なった調査日に $0.4\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ のピークを形成し、その後2週間でほぼ元のレベルに戻った。さら

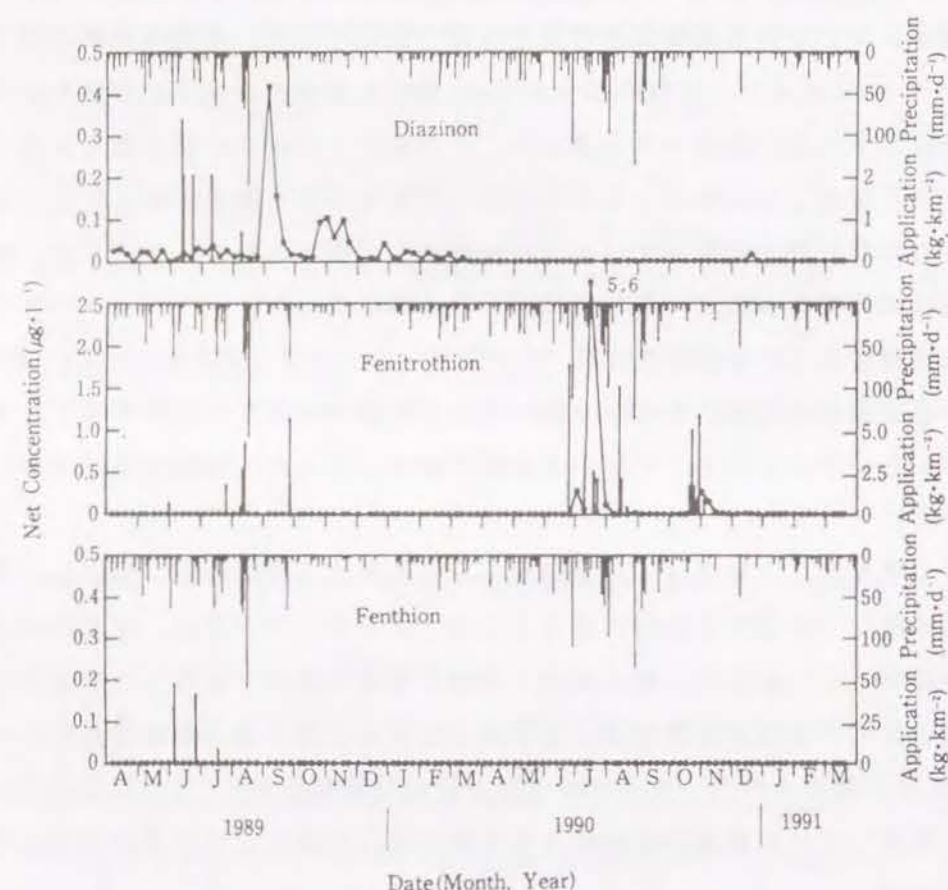


Fig. 2-4. Seasonal changes of the concentrations of insecticides in the discharge from D golf links.

に使用記録がない10月下旬から11月にかけて $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 前後の低いピークが形成された。後述するように、10月中旬に行った降雨時精密調査(Event 3)でも、 $10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ を超える高濃度で検出された(Table 2-7)。これらのことから、ダイアジノンはこの時期の前後にも使用されたが、何らかの理由でリストに記録されなかったと推察された。

ダイアジノンは流出水中にほぼ通年にわたって検出され、検出率は92%に達した。ただし、2年目はダイアジノンは使用されず、流出水中にはごく低濃度($0.02 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)で1回検出されたただけであった。

フェニトロチオン：本剤はマツクイムシ防除にも登録されているが、本ゴルフ場ではすべて芝地に散布されていた。1年目は5～9月に7回に分けて $17\text{kg}\cdot\text{km}^{-2}$ が使

用されたが、流出水中には一度も検出されなかった。

2年目は6～8月に6回、10月下旬に7回、それぞれ 24 、 $17\text{kg}\cdot\text{km}^{-2}$ が使用され、使用回数で前年の約2倍、使用量では約2.4倍であった。流出濃度の経時変化を見ると、1回目の使用が行われた6月25日の翌日は検出されなかったが、1週間後から濃度が上昇し、その後約1カ月間検出された。7月16日には調査期間中で最も高い $5.6 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ が検出されたが、シマジンの項で述べたように、流入点と流出点の流量がほぼおなじで、ゴルフ場排水が流出水に占める比率が大きくなったと推察された日であった。8月の使用後は検出されなかったが、10月は使用直後から濃度が上昇した。ただし、2週間後には定量限界に近い濃度に低下し、それ以降は検出されなくなった。

検出率は32%で、比較的残留性は小さいと考えられた。フェニトロチオンは光分解を受けやすい^{6,4)}とされており、山谷ら¹³⁾は水田に空中散布後5日で河川水中の濃度は検出限界以下になったと報告している。御厨ら¹⁴⁾もフェニトロチオンとダイアジノンを施用した試験圃場の排水路で、フェニトロチオンはダイアジノンより減少が速く、流出も少なかったと報告している。

フェンチオン：マツクイムシ防除のために1年目のみ6～7月に5回、 $144\text{kg}\cdot\text{km}^{-2}$ が使用された。使用量(Table 2-4)は他の殺虫剤よりかなり多かったが、使用時期を含めて1度も検出されなかった。これは、本農業は他の農業と異なり、樹木に直接注入されたことによると考えられた。

2.3.4 農業の流出量と流出率

定期調査の結果から、農業の流出量(L)を次式によって計算した。

$$L = \sum_{j=1}^n \left\{ (C_{0j} \cdot Q_{0j} - C_{1j} \cdot Q_{1j}) \left(\frac{t_{j-1} + t_{j+1}}{2} \right) \right\} \cdot \frac{1}{S_c} \quad \dots(2-2)$$

ここに C_{0j} 、 C_{1j} および Q_{0j} 、 Q_{1j} は、定期調査時(t_j)のそれぞれ流出・流入定点の農業濃度と流量で、 n は計算期間の定期調査回数である。それぞれの農業の流出率 α は次式によって計算した。

$$\alpha = \frac{L}{P \cdot (S_c / S_T)} \cdot 100 \quad \dots(2-3)$$

ここで P はゴルフ場の全農業使用量、 S_T は全ゴルフ場面積、 S_c は調査流域に含まれるゴルフ場面積である。農業は必ずしも全コースで均一に使用されるわけではないが、農業使用リストからは使用場所および使用量を特定することができなかった。

Table 2-6. Loading rates and maximum weekly loadings of the pesticides, calculated from weekly measurements.

Pesticide	Year	Application①	Loadings(kg・km ⁻²)			Loading rate(%)
		(kg・km ⁻² ・y ⁻¹)	Yearly②	Weekly Max. ③	③/②	②/①
Simazine	1989	37.7	1.18	0.552	0.47	3.1
	1990	20.4	0.754	0.258	0.34	3.7
Atrazine	1989	3.8 ^{a)}	0.167	0.046	0.28	4.4
	1990	2.0 ^{a)}	0.054	0.012	0.22	2.7
Oxadiazon	1989	24.5	0.512	0.121	0.24	2.1
	1990	29.1 ^{b)}	0.055	0.019	0.35	0.19
Diazinon	1989	10.1	0.095	0.070	0.74	0.94
	1990	0	0	0	-	-
Fenitrothion	1989	17.1	0	0	-	0
	1990	40.6	0.073	0.038	0.52	0.18
Fention	1989	144	0	0	-	0
	1990	0	0	0	-	-

ので、ここでは均一に使用されたとして計算した。Table 2-6に年間流出量と週流出量の最大値を示した。

(1) 除草剤

シマジン：シマジンの年流出率は1年目、2年目それぞれ3.1、3.7%で近い値になった。春と秋の使用開始時がそれぞれ4、10月であったので、4～9月の春夏期と10～3月の秋冬期のそれぞれ6カ月間の流出率を計算して、季節と流出率の関係を検討した。春夏期の流出率は1年目が6.1%、2年目が3.2%、秋冬期の流出率は1年目が0.97%、2年目は7.8%であった。2年目の秋冬期の流出率が大きくなったのは前記したようにこの年の使用量そのものが少なかったために、それ以前の残留分の流出の寄与が相対的に大きくなったことによると推察された。

2-2式では、1週間に1度の定期調査データから計算される流出量は、採水日の前後7日間を代表することになる。1年目についてみると、最高流出量を与えた5月23日の流出量が代表する週の流出量は552g・km⁻²となり、年流出量の47%を占めた。2年目は、6月5日と7月3日が代表する週の流出量は年流出量のそれぞれ27、34%に相当する206g・km⁻²、258g・km⁻²で、この2週で年流出量の61%を占めた。さらに、春夏期は定期調査が降雨時に重なることが多かったことも、流出率が大きくなる要

因になった。

アトラジン：Dゴルフ場の農薬使用リストには記載されていなかったが、前述したようにシマジンとアトラジンが8:3または10:1の混合製剤が使用されたことが推察された。混合比が8:3の製剤を仮定して、シマジンの使用量からアトラジンの使用量を推定すると、1年目の流出率が1.2%、2年目が0.7%となり、10:1の製剤を仮定するとそれぞれ4.4%、2.7%になった。トウモロコシ畑で使用後4カ月間測定された実験では、アトラジン、シマジンの流出率には大差なく、それぞれ4.7%、3.5%であったことが報告^{3,7)}されている。このデータを参考にして、ゴルフ場からの流出率を推定すると、シマジンの流出率に近い流出率を与える混合比1:10の製剤が使用されたと推察された。

オキサジアゾン：前述したように、1年目は春期にのみ使用され、使用開始時から使用後1週間の1.5カ月間で0.194g・km⁻²が流出した。7月下旬から9月上旬の降雨時にも0.230g・km⁻²が流出し、結局、1年目の年流出率は2.1%であった。

2年目は、前述したように農薬使用リストにはなかったが、シマジンと同時に使用され、かつ使用量をシマジンの10/7と仮定して計算すると、流出率は0.20%になった。

(2) 殺虫剤

ダイアジノン：流出が認められたのは6～8月に使用記録がある1年目だけで、年流出率は0.94%であった。そのうちの80%は使用が終わって4週間後の降雨時の定期調査(9月5日、日流出量10.0g・km⁻²・d⁻¹)で代表される週に流出した。前述したように10～11月にも使用されたと推測されるので、この流出率は大きい値に試算されていると思われる。

フェニトロチオン：1年目は5～9月に使用されたが、流出は認められなかった。2年目は夏期と秋期の使用後2.5カ月間流出が認められ、その間の流出率は0.17、0.18%であった。年流出率は0.18%になったが、降雨により流量が増加していた7月3日(5.41g・km⁻²・d⁻¹)の定期調査による1週間の流出量が年流出量の52%を占めた。

フェンチオン：前述したように樹幹注入法で使用されており、調査期間を通して流出しなかった。

2.3.5 降雨時の農薬の流出

降雨時精密調査は、15分～数時間間隔で適時採水した検水をハイドログラフを参

Table 2-7. Loadings of the pesticides from D golf links during the five storm runoff events.

Pesticide	Event 1	Event 2	Event 3	Event 4	Event 5
Simazine	0.983	0.021	0.006	0.001	0.001
Atrazine	0.213	0.011	nd	tr	tr
Oxadiazon	0.063	0.027	nd	nd	nd
Diazinon	tr	0.004	0.043	tr	nd
Fenitrothion	nd	0.021	tr	tr	0.007
Fenthion	nd	nd	nd	nd	nd

(kg·km⁻²)

照して調査期間を適当な時間帯に区切り、それぞれの時間帯で等量混合したコンポジットサンプルについて分析した。Fig. 2-5に5回行った調査のうち、Event 1, 3, 5の結果を示した。

これらの降雨時精密調査からそれぞれの降雨による農薬の流出量 L_R を次式によって計算した。

$$L_R = \sum_{j=1}^n (C_{Oj} \cdot \bar{Q}_{Oj} - C_{Ij} \cdot \bar{Q}_{Ij}) \frac{t_j}{S_e} \quad \dots (2-4)$$

ここに C_{Oj} , \bar{Q}_{Oj} と C_{Ij} , \bar{Q}_{Ij} は、コンポジットした期間 t_j のそれぞれ流出・流入定点の濃度と平均流量である。Table 2-7にEventごとの計算結果を示した。

(1) 除草剤

シマジン：Event 1は使用された日の翌日（Fig. 2-3参照）に降った降雨時の調査であった。流出濃度の最高値は、流量ピーク時に降雨前の40倍に相当する $147 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ に達した。この1降雨による流出量は $0.983 \text{ kg} \cdot \text{km}^{-2}$ で、定期調査データから計算した1年目の年間流出量 ($1.18 \text{ kg} \cdot \text{km}^{-2}$) の約80%に相当した。一方、主要な使用時期から約3～5カ月経過していたEvent 2～5の降雨による流出量は $0.001 \sim 0.02 \text{ kg} \cdot \text{km}^{-2}$ に過ぎなかった。

アトラジン：前述したようにシマジンと同時に使用されたと仮定すると、Event 1は使用直後と推定される。Fig. 2-5をみると、流量に対応した濃度変動を示し、ピーク濃度は $24.8 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ であった。この1降雨による流出量は $0.213 \text{ kg} \cdot \text{km}^{-2}$ で、定期調査による1年目の年間流出量よりも多く、約1.3倍に相当した。Event 2でもわずかな流出が認められたが、それ以外のEventでは流出しなかった。

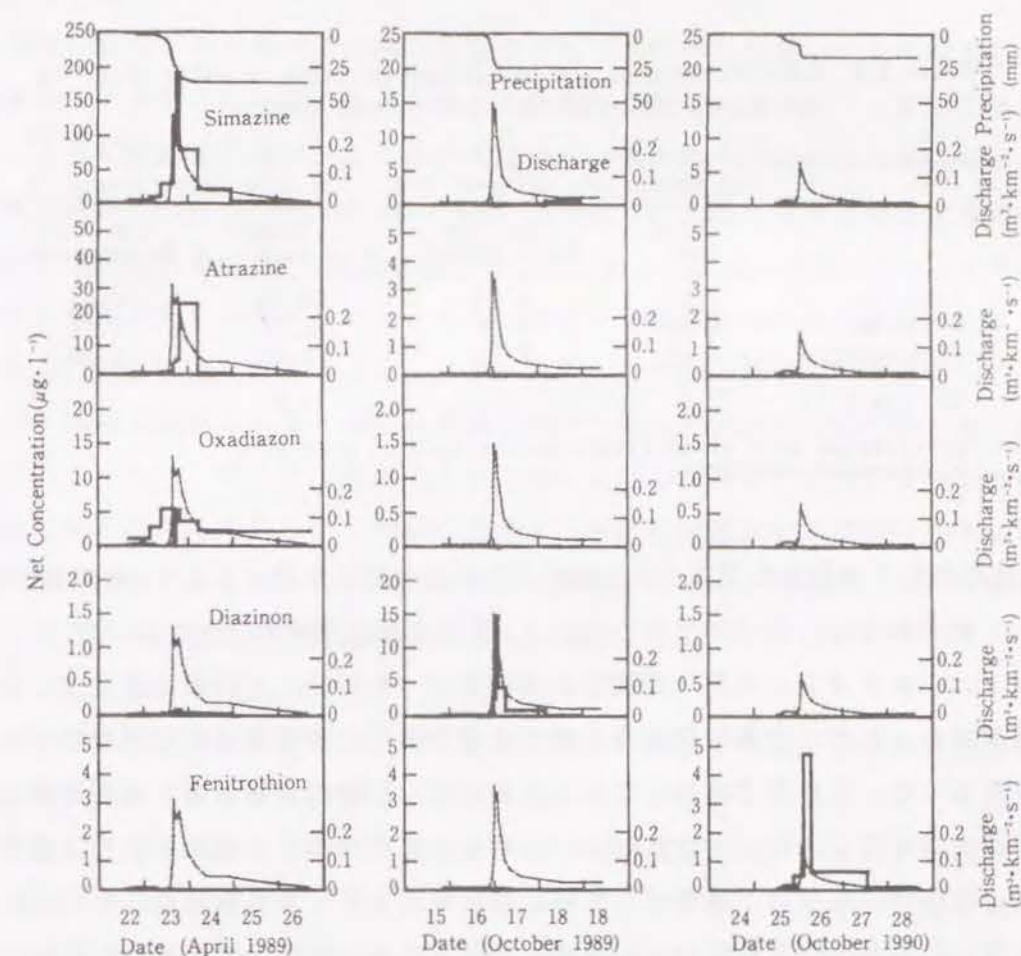


Fig. 2-5. Changes of the concentrations of pesticides discharged from D golf links during storm events 1, 3 and 5.

オキサジアゾン：Event 1ではやはりシマジンと同様にその1日前に使用されていた。ただし、濃度上昇は緩慢で、シマジンの濃度よりも2オーダー低く、流出濃度の最高値は降雨前の約5倍 ($5.4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) にすぎなかった。この降雨による流出量は $0.063 \text{ kg} \cdot \text{km}^{-2}$ で、年流出量 ($0.512 \text{ kg} \cdot \text{km}^{-2}$) の約10%であった。使用から約2カ月後のEvent 2でも $0.027 \text{ kg} \cdot \text{km}^{-2}$ が流出したが、Event 3～5では流出しなかった。

(2) 殺虫剤

ダイアジノン：高濃度で流出したのはEvent 3で、前述したようにリストには記載されていなかったが、この前後に使用されたと推定された。流量ピーク時は $12.9 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ に達し、流出量は $0.043 \text{ kg} \cdot \text{km}^{-2}$ であった。これは年流出量の45%に相当し

Table 2-8. Concentration of the pesticides existing in water phase in the stream water during storm runoff events.

	31 March, 1991 (41mm·d ⁻¹)		28 July, 1991 (33mm·d ⁻¹)	
	Total conc.	Conc. in Water phase ^{a)}	Total conc.	Conc. in Water phase
Simazine	0.17	0.14	0.06	0.05
Atrazine	0.05	0.05	0.04	0.04
Fenitrothion	0.02	0.02	1.61	1.50
SS ^{b)} (mg·L ⁻¹)	72.1	-	24.3	-

a) Filtrated by a glass filter having 1μm of pore size.

b) Suspended substance.

た。使用の約3週間後に調査したEvent 2では流出量は少量であった。使用前のEvent 1と、使われなかった2年目のEvent 4, 5では流出は認められなかった。

フェニトロチオン：使用2週間後に調査を行ったEvent 2の最高濃度は1.0 μg·L⁻¹程度であったが、台風時の調査で流出水量が多く、流出量は0.021 kg·km⁻²とかなり多くなった。1年目で流出が認められたのは、50回の定期調査、3回の降雨時精密調査を含めてこのEventだけであった。調査当日を含めて1週間前から4回使用されていたEvent 5では、流量ピーク時に流出濃度もピークを形成し、4.7 μg·L⁻¹に達した。ただし、降水量はEvent 2の1/10以下であったので流出量は0.007 kg·km⁻²と少なく、2年目の年流出量の10%であった。

フェンチオン：定期調査と同様に、いずれの降雨時精密調査でも検出されなかった。

2.3.6 農薬の流出形態

降雨による洪水流出時の農薬の流出形態を測定した結果をTable 2-8に示した。2降雨について調査したが、ともにシマジン、オキサジアゾン、フェニトロチオンの3農薬が流出水中に検出された。いずれの農薬も粒子吸着態は20%以下で、80%以上が溶存態であった。同様の結果は渡辺ら^[9, 55]、沼辺ら^[17]も報告している。すなわち、少なくともここで実測した中規模以下の降雨では、芝地表面や土壌中に残留している農薬が土壌粒子などのSS(浮遊物質)成分に付着または吸着されたまま流出する機会は少なく、大部分は移動する水に溶解して河川に流出すると考えられた。

2.4 考察

農薬は、散布時の飛散や散布後の揮散によって大気中に拡散し、散布地域外の周辺地域の汚染を引き起こすことがあることが報告されている^[56, 57]。そこで本研究では、上流に隣接する森林から流出する渓流水(流入定点)についても流出点と同じ頻度で農薬を分析した。しかし、2年間(100回)を通じてゴルフ場排水中に検出された5種類の農薬は1度も検出されなかった。従ってこれらの農薬は、仮にゴルフ場の外に飛散あるいは揮散したとしても、隣接する森林からの流出水を汚染するには至らない程度であったといえる。一方、分析した一連の15種類の農薬のうち、専ら水田・畑地で使用される8種類の農薬も流出・流入定点いずれにおいても1度も検出されなかった。従って、流出定点の下流に広がる水田を中心とする農地で使用された可能性のあるこれらの8種類の農薬も、やはり上流域の河川を汚染するほどには飛散・揮散することはなかったと考えられる。このことはまた、ゴルフ場流出水中に検出された農薬が、周辺農地からの汚染によるものではないことを示している。

本研究では流出は便宜上、降雨時に排水暗渠から流出する成分を含めた直接流出と、降雨の影響がなくなった後に土壌層や地下水からゆっくり流出してくる浸透流出に分けて考えることにした。農薬の使用後、定期調査で河川への流出が認められなくなるまでの時間を比較すると、シマジンは長く6カ月を越え、オキサジアゾン、フェニトロチオンは1~3週間で短かった。検出期間が長い農薬は、芝地のサッチ層や土壌層に長期間残留して流出しやすい農薬で、それが短い農薬は土壌中での分解・消失速度が速いため土壌に残留しにくい農薬か、あるいは土壌有機物や土壌粒子への吸着が強いために流出しにくい農薬であると考えられた。

使用直後の降雨時に濃度が急上昇し、流出量が相対的に大きい農薬はシマジン、フェニトロチオンであった。これに対して、オキサジアゾンは濃度の上昇が小さく、流出量も少なかった。シマジン、フェニトロチオンの水溶解度はそれぞれ5, 14 mg·L⁻¹で、オキサジアゾンの0.7 mg·L⁻¹よりも大きい。このことから、降雨時に直接流出によって流出しやすい農薬は水溶解度も大きい傾向にあることが分かった。

定期調査法による農薬の流出量の評価について考察すると、測定が水文条件を考慮せずに一定の時間間隔で行われるため、1週間に1度のような高い頻度で行っても、わが国のように雨の多い地域では、降雨時の評価が不十分にならざるを得ない。例えば、定期調査が無降雨日に当たった場合、その調査から計算することになる前後1週間の期間流出量は、その間にもし降雨があればそれによる流出量の増大が無

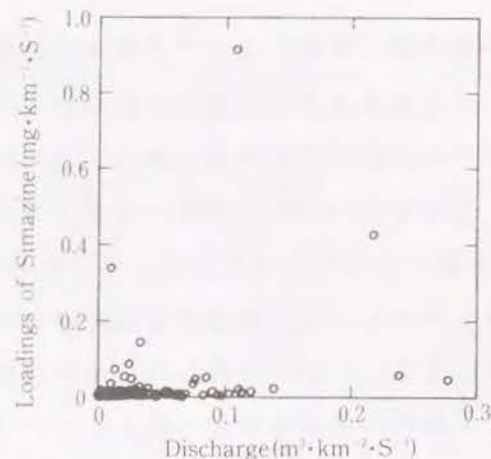


Fig. 2-6. Relation between the specific discharge and the loading of Simazine.

視されることになるので、その分過小評価になる。逆に定期調査が降雨日に当たり、かつ農薬の使用直後であると、流出濃度は平水時に検出される濃度よりもはるかに高くなる。従って、確率は小さいが、このような場合の期間流出量は過大評価になる。直接流出によって流出しやすい農薬や、分解が速い農薬の流出量、流出率の精度は、採水頻度の影響を相対的に大きく受けることになる。

本研究で行った5回の降雨時精密調査で最高値を示した1降雨流出量と定期調査から計算した年間流出量 (Table 2-6) を比較すると、オキサジアゾン、ダイアジノン、シマジン、フェニトロチオン、アトラジンそれぞれ12、45、83、100、130%にも達した。このようにゴルフ場からの農薬の流出量や機構を解明する上で、特に使用直後の降雨時に流出する農薬を評価することがきわめて重要であることがわかる。窒素やリンなどの汚濁物質については、降雨によって流量が絶えず変動する河川からの流出量を評価する方法としてこれまでにいく通りか提案されている³⁴⁾。これらのうち定期調査データから計算した流出負荷量 (L) と流量 (Q) の相関式 ($L = a Q^b$)³⁴⁾ を求め、流量の連続記録から一定期間の流出負荷量を計算する方法がある。しかし、Fig. 2-6にシマジンについて示したが、いずれの農薬も流出量と流量の間に一定の関係は認めることはできなかった。その最大の要因は、農薬が非保存性の強い物質であることによると推察された。

結局、農薬の流出量、流出率を実測によって正確に評価するためには、低～平水時の流出を定期的に調査するとともに、流出が予想される全ての降雨について、直

接流出による農薬の流出を精密に調査する必要がある。しかし、それには多大の労力と経費が必要であり、実際上は不可能である。すなわち、ゴルフ場からの農薬の流出量と流出機構を明らかにするためには、代表的な農薬について土壌系における農薬の動態と流出特性、揮散や分解性などをパラメータとして、気象条件やゴルフ場における降水の流出機構との関連を総合的に解析できる流出予測モデルを構築し、現地での実測データを基にして検証・評価する必要があると考えられる。

第3章 森林流域からの水質汚濁物質の濃度とその流出特性

3.1 概要

3.1.1 はじめに

本研究で解析の対象としたゴルフ場の上流に隣接する森林流出水からは、1週間に1回の頻度で2年間行った定期調査および5降雨の精密調査のいずれでも、分析した一連の15種類の農薬およびゴルフ場排水中から検出された5種類の農薬は一度も検出されなかった。森林が国土面積の67%を占めるわが国では、ほとんどの河川の上流域は森林であるので、森林から流出する溪流の水質は河川や湖沼の水質のバックグラウンドになっている。一般に河川水質は、流域の人為および自然条件の変動を反映して、短期的にも長期的にもかなり大きく変動する^{3,4)}。そこで本章では、農薬と同時に測定した汚濁物質（窒素、リン、化学的酸素要求量）の流出濃度の変動特性について解析した。

3.1.2 従来の研究

山地河川の水質汚濁にかかわる物質の流出濃度の変動現象については、硝酸態窒素濃度が流量の増大とともに高くなることが、岩坪ら^{5,8)}による京都大学上賀茂試験地のヒノキ林と広葉樹林で週1回以上の頻度で行われた1年間の調査、小倉ら^{5,9)}による多摩丘陵波丘地試験地で10日に1回以上の頻度で行われた5年間の調査、筑波山南東斜面の森林試験流域で週1回4年間行われた平田ら^{6,0)}による調査、渡良瀬川上流の東京農工大学大谷山演習林で週1回1年間行われた相場ら^{6,1)}による調査によって示されている。相場ら^{6,1)}はさらに硝酸態窒素の流出濃度が、皆伐・植林・施肥によって高くなり、壮齡林より幼齡林で高いことを示した。またアンモニア態窒素^{5,8)}と溶存態全リン^{5,8)}については、濃度が低く、流量に影響されることはなかったと報告されている。

以上の研究は、比較的精度の高い調査に基づいた研究であるが、全窒素・全リンおよびそれらの物質の化学形態別動態は解明されていない。最近、黒田ら^{6,2)}は、霞ヶ浦に流入する恋瀬川の上流の森林小流域で、ほぼ1年間にわたって6～24時間に1回の測定と、2回の洪水流出時に2時間ごとの測定を行い、比流量と全窒素および硝酸態窒素の流出の特徴を解析した結果について報告している。

3.2 実験方法

ゴルフ場の上流に隣接する森林流出水からの汚濁物質の測定は、農薬濃度の測定開始に先立って1988年1月から1991年12月までの4年間、毎週1回の頻度で定期的に行った。ただし、最後の2カ月は月に1回、流量・水質が降雨の影響を受けていないと思われる日に行った。流量の測定は1988年10月から開始したので、以下では1988年10月～1989年9月を第1水文年、1989年10月～1990年9月を第2水文年、1990年10月～1991年9月を第3水文年とした。なお、1989年10月から1990年3月にかけて谷筋に沿って、幅員4m、延長330mの林道(未舗装)の取り付け工事が行われた。流量、気温、降水量のデータ、測定方法は第2章と同様である。

水質分析用の河川水は、2L容のPVC製広口ビンで流心付近から直接採水した。河川水サンプルの分析は主としてJIS法または上水試験法に準じて以下の方法で行った。浮遊物質(SS)はガラス繊維ろ紙(東洋ろ紙GS25、孔径約 $1\mu\text{m}$)ろ過法(JIS法)、亜硝酸態窒素($\text{NO}_2\text{-N}$)はナフチルエチレンジアミン法(JIS法)、硝酸態窒素($\text{NO}_3\text{-N}$)はサリチル酸ナトリウム法(上水試験法)、アンモニア態窒素($\text{NH}_4\text{-N}$)はインドフェノール法(上水試験法)、全窒素(TN)と溶存態窒素(DN)は過硫酸カリウム分解-紫外線吸光度法(JIS法)、リン酸態リン($\text{PO}_4\text{-P}$)はモリブデン青・アスコルビン酸法(JIS法)、全リン(TP)と溶存態リン(DP)は過硫酸カリウム分解-モリブデン青・アスコルビン酸法(JIS法)により、それぞれ1/25～1/50にスケールダウンして連続的に多項目分析できる自動分析機 KUMIX-001(マイクロニクス社製)で分析した。水素イオン濃度(pH)はガラス電極法(JIS法)、全化学的酸素要求量(TCOD_{Mn})と溶存態化学的酸素要求量(DCOD_{Mn})は酸性過マンガン酸カリウム 100°C ・30分間加熱法(JIS法)によって分析した。なお $\text{NO}_3\text{-N}$ は、1990年10月以降はイオンクロマトグラフ法(島津HIC-6A、カラム: Shim-pack IC-A1, 移動相: $\text{pH}4.0 \cdot 2.5\text{mM}$ フタル酸・ 2.4mM トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン・流速 1.5ml/min)で分析した。

溶存態成分は、前記ガラス繊維ろ紙でろ過した検水について分析した。粒子態成分を含む窒素(N)、リン(P)、化学的酸素要求量(COD_{Mn})は、ろ過前のサンプルの分析値をそれぞれTN、TP、 TCOD_{Mn} とし、ろ過後の検水の分析値をDN、DP、 DCOD_{Mn} とした。粒子態の窒素(PN)、リン(PP)、 COD_{Mn} (PCOD_{Mn})の濃度は、それぞれTNとDN、TPとDP、 TCOD_{Mn} と DCOD_{Mn} の差とし、溶存態の有機態の窒素(DON)とリン(DOP)の濃度は、それぞれDNと無機態窒素($\text{DIN} = \text{NH}_4\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N} + \text{NO}_3\text{-N}$)、DPと $\text{PO}_4\text{-P}$ の差とした。

3.3 実験結果

3.3.1 実験流域の気候

気温と森林流出水の水温の月平均値および月降水量を3水文年平均して Fig. 3-1に示した。ただし水温は定期調査データから計算した値であり、採水時刻が一定していないので参考値である。気温と森林流出水の水温の年平均値はそれぞれ 14.1 、 12.8°C で、気温の方が 1.3°C 高かった。最低は1月でそれぞれ 2.0 、 6.2°C で、森林流出水の方が 4.2°C 高く、最高は8月でそれぞれ 25.8 、 19.7°C で、気温の方が 6.1°C 高かった。

平均降水量は $1,871\text{mm}$ で、6～9月に多く12～1月に少ない。降水量が最も少なかったのは第2水文年の $1,610\text{mm}$ 、最も多かったのは第3水文年の $2,089\text{mm}$ で、その間に 479mm の差があった(Table 3-2)。降雪は年に数回はあったが、積雪が2日以上続くことはなかった。過去10年間(1981～1990)の最少降水量は $1,019\text{mm}$ (1987)、最大は $2,019\text{mm}$ (1990)、平均は $1,508\text{mm}$ であった。

3.3.2 森林流出水の平均水質

定期調査データから計算した3種の平均水質(濃度)をTable 3-1に示した。水量加重平均水質は、採水時の流量で加重平均した水質である。基底流水質は、実際の流域で厳密な定義に基づいて実測することは困難であるので、定期調査データから基底流水質に近い水質を推定することにした。その方法としては、例えば流量規模が非超過確率25%以下のデータの平均を取ることも考えられるが、この方法ではデータは、当然、乾期(本流域では冬期)に偏る。しかし、後述するように流出濃度が季節変動する水質項目がある。そこで本研究では定期調査データから調査日を含む前3日間に5mm以上の日降雨がなく、かつ前7日間の総降水量が 10mm 以内であったデータをピックアップし、これらを基底流に近い流出時の水質と考えて算術平均することによって、季節変動を反映させた基底流水質を推定した。この方法でも冬期にややデータが多くなる傾向があったが、問題になるほどの偏りではなかった。

以下では算術平均水質、水量加重平均水質、基底流平均水質を単にそれぞれ平均水質、加重平均水質、基底流水質と呼ぶ。データは3水文年あるので、年平均水質は3個ずつ計算されるが、その最大値と最小値の比、すなわち3年間の変動幅を年平均水質の年較差と呼ぶことにした。3水文年の全データから計算した平均水質は3年平均水質と記す。

比流量: 定期調査時の年平均比流量は $0.021 \sim 0.039\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{km}^{-2}$ の範囲にあった。

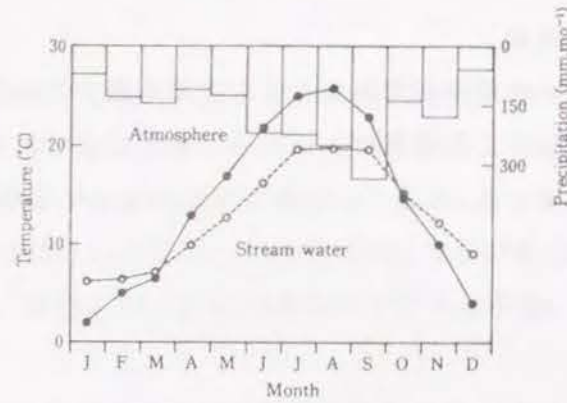


Fig. 3-1. Climate conditions of neighboring upstream forested area.

が、年降水量とは比例しなかった。3年平均比流量は $0.032\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$ で、 $2.7\text{mm}\cdot\text{d}^{-1}$ の日平均流出高に相当した。基底流では年平均は $0.008\sim 0.016\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$ の範囲で、やはり年降水量とは比例しなかった。基底流の3年平均比流量は $0.010\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$ 、日平均流出高は $0.86\text{mm}\cdot\text{d}^{-1}$ で、妥当な流量規模であった。

窒素：TNの年平均濃度は $0.361\sim 0.425\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ の範囲にあり、年較差は比較的小さく1.18倍であった。3年平均濃度 $0.389\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ から化学形態別組成を計算すると、DINが主体で79%を占め、DON、PNはいずれも11%であった。PNの割合は、粒子態成分を含む3項目(N, P, COD_{Mn})の中で最低であった。DINのうち $\text{NO}_3\text{-N}$ が92%(TNの73%)を占め、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ は低濃度でそれぞれ0.7%、6.9%にすぎなかった。

加重平均濃度をみると、年較差は1.32倍($0.483\sim 0.638\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)で平均濃度の年較差より大きく、3年平均値は $0.528\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ で平均濃度の1.36倍になった。その化学形態別組成は、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、DON、PNそれぞれ0.6、75、3.8、9.7、11%で、平均濃度と大差はなかった。

基底流の年平均TN濃度は $0.208\sim 0.308\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ の範囲にあり、年較差は1.48倍で算術平均・加重平均の年較差よりも大きくなった。3年平均値は平均濃度の0.66倍の $0.255\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ で、その形態別組成はDIN、DON、PNそれぞれ78、10、12%であった。

リン：TPの3年平均値を比較すると、平均濃度($0.0078\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)に対して加重平均濃度($0.0121\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)は1.55倍、基底流濃度($0.0046\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)は0.59倍であった。年較差は平均濃度(1.21倍)、基底流濃度(1.62倍)、加重平均濃度(1.96倍)の順に大きくなった。形態別組成は平均濃度ではPPが44%、DOPが21%、 $\text{PO}_4\text{-P}$ が36%で、基底流

Table 3-1. Mean values of the water quality flowing through the forested area(1988.10~1991.09). ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Items	Calculated from the all data										from baseflow data ^{a)}						
	Arithmetic means					Means weighted by discharge					Arithmetic means						
	Hydrological year	1st	2nd	3rd	3 years	1st	2nd	3rd	3 years	1st	2nd	3rd	3 years				
SS	2.3	2.2	1.5	1.2	0.9	0.389	0.425	0.389	0.506	0.638	0.483	0.528	0.4	0.5	0.9	0.6	0.7
TCOD _{Mn}	1.1	1.5	0.4	0.4	0.4	0.044	0.037	0.044	0.085	0.054	0.037	0.059	0.6	0.6	1.1	1.0	0.9
PCOD _{Mn}	0.4	0.4	0.4	0.4	0.9	0.041	0.045	0.041	0.028	0.086	0.052	0.051	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3
DCOD _{Mn}	0.7	1.1	0.8	0.8	0.9	0.306	0.343	0.306	0.393	0.498	0.394	0.418	0.4	0.4	0.8	0.7	0.6
TN	0.361	0.380	0.425	0.425	0.389	0.021	0.019	0.021	0.020	0.024	0.017	0.020	0.020	0.020	0.027	0.018	0.022
PN	0.046	0.047	0.037	0.037	0.044	0.002	0.002	0.002	0.004	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002
DON	0.030	0.046	0.045	0.045	0.041	0.283	0.322	0.283	0.369	0.471	0.374	0.395	0.142	0.142	0.171	0.229	0.176
DIN	0.286	0.290	0.343	0.343	0.306	0.078	0.073	0.078	0.165	0.114	0.084	0.121	0.060	0.060	0.037	0.0044	0.0046
NH ₄ -N	0.019	0.024	0.019	0.019	0.021	0.0034	0.0023	0.0034	0.112	0.062	0.030	0.068	0.0022	0.0022	0.0011	0.0010	0.0015
NO ₂ -N	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.0044	0.0050	0.0044	0.053	0.052	0.054	0.053	0.0038	0.0038	0.0026	0.0034	0.0031
NO ₃ -N	0.264	0.264	0.322	0.322	0.283	0.0028	0.0031	0.0028	0.0036	0.0038	0.0033	0.0035	0.0025	0.0025	0.0018	0.0026	0.0022
TP	0.0088	0.0072	0.0073	0.0073	0.0078												
PP	0.0042	0.0036	0.0023	0.0023	0.0034												
DP	0.0046	0.0036	0.0050	0.0050	0.0044												
PO ₄ -P	0.0026	0.0026	0.0031	0.0031	0.0028												
Discharge (m ³ ·s ⁻¹ ·km ⁻²)	0.0388	0.0212	0.0355	0.0355	0.0316				0.0388	0.0212	0.0355	0.0316	0.0078	0.0078	0.0082	0.0160	0.0100
Precipitation (mm·yr ⁻¹)	1,915	1,610	2,089	2,089	1,871				1,915	1,610	2,089	1,871	1,915	1,915	1,610	2,089	1,871
Sample number	52	52	52	52	52				52	52	52	52	12	12	17	9	13

a) selected data corresponding to the baseflow.

ではPPが約10%低下して $\text{PO}_4\text{-P}$ が上昇し、加重平均すると逆にPPが約10%多くなった。

COD: TCOD_{Mn} の3年平均値は $1.3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ で、1.4倍($1.1\sim 1.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)の年較差があった。その構成は DCOD_{Mn} が69%、 PCOD_{Mn} が31%で、溶存態成分が主であった。一方、基底流では $0.9\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ で、年較差は1.8倍($0.6\sim 1.1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)であった。加重平均は $1.8\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ で、平均値の1.4倍、基底流平均値の2倍になり、年較差($1.3\sim 2.3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)も大きくなった。ただし化学形態別構成には大きな変化はなかった。

武居ら^{6,7)}は、窒素は $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、DON、リンはDPしか測定していないが、1年間28回の調査データからそれぞれの平均濃度を0.01、0.24、0.04、 $0.007\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ と報告している。これらの値をTable 3-1と比較すると、窒素成分は平均水質と基底流水質との中間的な値になっている。仮にこれら3成分の合計値をTNとして扱えば、PNと $\text{NO}_3\text{-N}$ が評価されていないので、前記した形態別組成から約10%過小評価になると推定される。リンはTable 3-1の平均水質のDPより高く、TPに近い値になっている。

3.3.3 水質の変動

1週間に1回、定期的に測定した各物質の濃度と日降水量を経時的にFig. 3-2に示した。

(1) 降雨による水質変動

窒素: 多くの場合、降雨によってPNと $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度が同時に上昇した。 $\text{NO}_3\text{-N}$ およびTNの濃度変動のパターンには特徴があり、濃度ピークは数点が連続した鋸状を示すことが多かった。

リン: TPの濃度上昇は特に大きく、無降雨日の10倍を超えることもあった。濃度ピークの形状は、TNとは異なり、多くの場合、1データによる独立した針状になった。濃度上昇の主因は粒子態成分であるPPであり、溶存態成分($\text{PO}_4\text{-P}$ 、DOP)の濃度変動は小さかった。

COD: TCOD_{Mn} も降雨によって濃度が急上昇し、多くの場合、TNと同様に粒子態成分 PCOD_{Mn} と溶存態成分 DCOD_{Mn} が同時に濃度上昇した。しかし、 TCOD_{Mn} の濃度ピークは、むしろTPと似た1データによる独立したピークを形成した。

このような降雨と濃度変動の対応関係は総てのデータに認められたわけではない。その主な理由は、本来、連続した現象である河川水質を、1週間に1回、瞬時の水質を分析する定期調査によって得られた不連続データで記録しているからである。例えばたまたま定期調査日に降雨があった場合、記録される水質は連続的にかつ物質によって特徴的なパターンで変化する洪水流出時およびその前後の水質の任意の

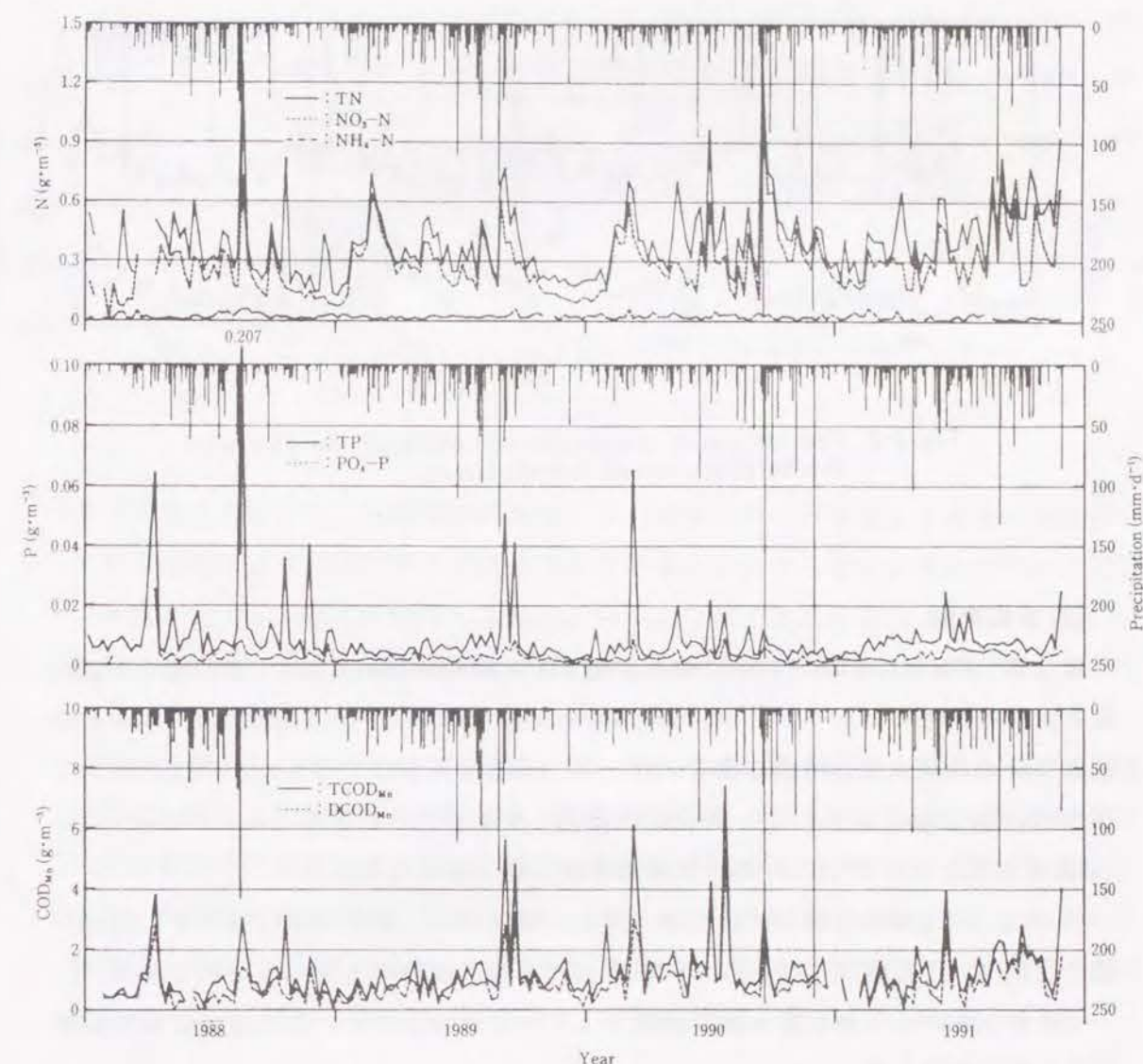


Fig. 3-2. Fluctuation of the water quality of the streamlet discharging through forested area.

瞬間における水質にすぎないからである。

1990年は9月19日と11月30日にこの地方としてはかなり大きい確率年雨量に相当するそれぞれ245mm、240mmの大雨があった。Fig. 3をみると、その後測定した全期間(約1年)にわたって、TN、TP、 TCOD_{Mn} の降雨による粒子態成分の流出ピークがそれ以前より小さくなる傾向が認められ、さらにTNの特徴的な鋸状の変動パターンがみられなくなった。PN、PPの流出低下はTable 3-1に示した第3水文年の平均水質にも反映した。

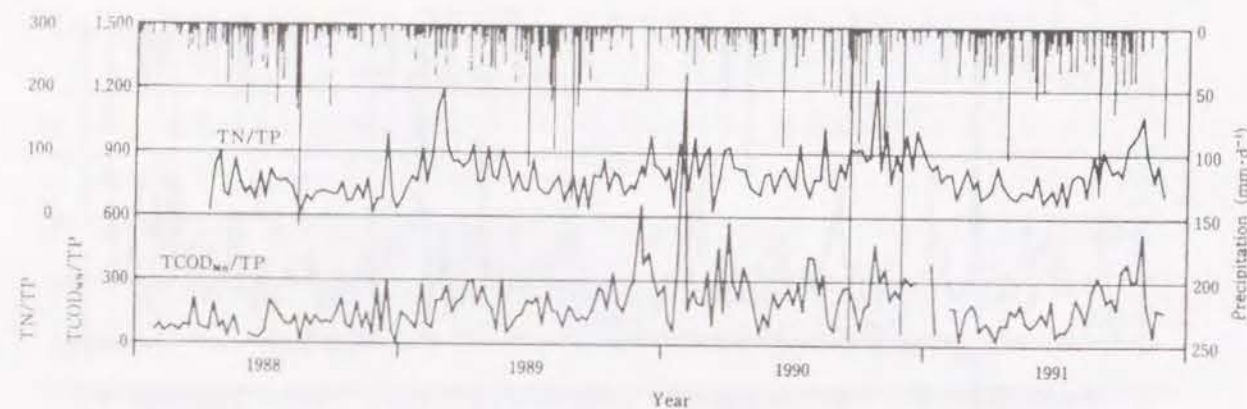


Fig. 3-3. Fluctuation of concentration ratio of the streamlet discharging through forested area.

(2) 季節変動

窒 素： $\text{NO}_3\text{-N}$ は秋から初冬に濃度が低下する傾向が認められた。その他の時期の濃度変動は複雑で、3～4、6、8、9～10月に大きな濃度ピークを形成した。すなわち低温で降水量が少ない時期に濃度が低下し、温暖多雨期に上昇した。TNはその約7割を $\text{NO}_3\text{-N}$ が占めているので、両者はほぼ同じ変動パターンを示した。 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ は常に濃度レベルが低く、明瞭な季節変動は認められなかった。

リン：TPは春から徐々に濃度が上昇し、夏に高く、秋から冬に低下する傾向が認められた。それは主に $\text{PO}_4\text{-P}$ とDOPの濃度が温暖多雨期に上昇したためである。

COD： TCOD_{Mn} も春と夏～秋に濃度が上昇する傾向があり、これは主に DCOD_{Mn} の濃度上昇に起因した。

(3) 経年変化

Fig. 3-2をみると、TPと TCOD_{Mn} には経年的な濃度変化は認められないが、TNには年ごとに濃度が上昇する傾向が認められ、特に第3水文年の上昇率が大きかった。年平均濃度(Table 3-1)も3年間で1.18倍、基底流では1.48倍上昇した。TNの主成分である $\text{NO}_3\text{-N}$ にもほぼ同様の経年的な濃度上昇が認められた。しかし、加重平均濃度には、TN、 $\text{NO}_3\text{-N}$ ともそのような傾向はみられず、逆にPNが経年的に低下する傾向が認められた。

3.3.4 流出物質の構成比

物質濃度の相互関係の経時変動をFig. 3-3に示した。TN/TP比は10以下から200以上

Table 3-2. ^{a)} Ratios of materials in the water flowing through the forested area.

Ratios	Calculated from the all data		Calc. from
	Arithmetic av.	weighted av.	base flow data
$\text{TCOD}_{\text{Mn}}/\text{TN}$	3.3	3.4	3.5
$\text{TCOD}_{\text{Mn}}/\text{TP}$	170	150	200
TN/TP	50	44	55
DN/DP	78	89	72

a) calculated from the mean values of 3 hydrological years in Table 2.3.

まで大きく変動した。短期的な変動は、谷になるよりピークとなる場合の方が多い。それは降雨による濃度上昇の頻度がTNの方が高いためで、谷になるのはFig. 3でTPの濃度が急上昇した時である。長期的にみると、秋または冬期に100前後に上昇し、夏期に40前後に低下する季節変動が認められた。一方、 $\text{TCOD}_{\text{Mn}}/\text{TP}$ はTN/TPよりさらに大きく変動したが、季節的な特徴は認められなかった。

なお、前記した1990年の2回の大雨は、その後のこれらの成分比のレベルと季節変動にはほとんど影響を与えなかったが、変動幅を小さくする傾向が認められた。

流出物質の平均構成比をTable 3-2に示した。平均の種類によって異なった構成比を与えたが、平均水質による構成比は、基底流水質と加重平均水質から計算される構成比の中間的な値になった。加重平均水質から計算した構成比は、重量比では $\text{TCOD}_{\text{Mn}}:\text{TN}:\text{TP}=150:44:1$ 、元素比は $\text{N}:\text{P}=97:1$ で、窒素に対するリンの割合が低い。

3.4 考 察

3.4.1 水質の変動要因

降雨の影響がなく流量が安定している日でも、日射量・気温・水温・湿度などの物理要因の時刻変動が流出過程における物理化学・生物化学反応に反映するので、山地河川でも水質が時刻変動することも考えられる。そこで前降雨の影響を受けていない晴れた日に、1時間間隔で24時間の観測を行った。その結果、分析した総ての水質項目について本研究の目的が必要とする精度では、考慮しなければならないほどの濃度の時刻変動は認められなかった。

降雨の影響：定期調査データを経時的に図示すると、TNと $\text{NO}_3\text{-N}$ は数点が連関した鋸状の特徴的なパターンを持ったグラフになり、TPと TCOD_{Mn} は1データによる独立

した針状のピークを多く持つグラフになった。このように物質によって異なった濃度変動パターンを示した理由は次のように考えられる。まず窒素については、洪水流出時はPNとNO₃-Nの流出濃度がともに上昇する。このうち粒子態成分であるPNはP、PCOD_{Mn}と同様に流量がピークを過ぎると速やかに低下するが、TNの平均70%前後を占めるNO₃-Nは、Muraokaら⁶⁴⁾、黒田ら⁶²⁾も認めているように濃度低下が遅く、数日にわたって降雨の影響が残るケースが多い。そのため多雨期はNO₃-Nが降雨影響下にある時のサンプリング確率が高くなり、結果としてNO₃-NおよびTNは高濃度データが2点以上連続した幅の広いピークを形成すると考えられる。

一方、TPの降雨による濃度上昇の主因はPPで、溶存態成分(PO₄-P、DOP)の濃度変動は小さい。PPは濁流時には高濃度で流出するが、降雨後は速やか(数時間以内)に濃度が低下する。そのため定期調査では連続して高濃度時にサンプリングする確率は低く、結果として鋭いピーク(1データ、1点のピーク)になるのである。TCOD_{Mn}の場合は、TNと同様にPCOD_{Mn}とDCOD_{Mn}が同時に濃度上昇したにもかかわらず、TPと似た独立したピークを形成することが多かったのは、DCOD_{Mn}の濃度低下がNO₃-Nより速いからである。

200mmをこえるような大雨は、河川水質に対して時間・日単位の短期的影響とともに、月・年単位の長期にわたる影響を与えることがわかった。一方、100mm前後の降雨は4年間の調査期間中に4回あったが、その後の水質に与えた影響ははるかに小さかった(Fig.3-2)。すなわち数年～数十年に1度の確率で起こる200mmをこえるような降雨規模と強度が大きい降雨は、表土の流亡や侵食など流域に蓄積した物質の流出に、100mm前後の降雨とは質的に異なった影響を与えるため、このような大雨の後には中小規模の降雨による粒子態成分の流出が少なくなると推察された。平田ら⁶¹⁾も調査期間中に291mmの大降雨を観測しているが、粒子態成分は分析しておらず長期の水質影響については言及していない。

季節変動：NO₃-Nが低温で降水量が少ない冬期に濃度が低下し、温暖で降水量が多い春～秋期に濃度が上昇する現象は、平田ら⁶⁰⁾、相場ら⁶¹⁾、黒田ら⁶²⁾も観察しているが、岩坪ら⁵⁸⁾、小倉ら⁵⁹⁾、武居ら⁶³⁾のデータには認められない。NO₃-Nの流出濃度の上昇期にはいくつかの幅の広い濃度ピークが形成された。これは土壌中の含窒素有機物の分解によるNO₃-Nの供給速度と土壌からの溶脱が、地温の上昇と降雨による土壌水の供給にそれぞれ依存していることを示唆している⁶¹⁾。

TCOD_{Mn}とTPにも、春～秋にそれぞれの溶存態成分の濃度変動に起因する濃度の上昇傾向が認められた。春以降の地温の上昇と降雨による土壌の湿潤化によって、リ

ターや土壌有機物の分解が活発化するために易分解性有機物の生成が促進され、それにリンクして土壌の還元状態も進行するためにリン化合物の可溶化も促進される。その結果、この時期に有機物、リンともに溶存態成分の流出濃度が高くなると考えられる。

経年変化：TPとTCOD_{Mn}には経年変化は認められなかったが、TNとNO₃-Nには経時グラフ、平均水質、基底流水質のいずれにも経年的な濃度上昇が認められた。特に第3水文年の濃度上昇が大きかったことは、1989年10月から1990年3月にかけて行われた林道敷設工事の影響を示唆している。しかし、加重平均濃度にはそのような傾向は認められなかった。結局、窒素濃度の経年変化が林道工事の影響によるのかまたは前記した大雨の影響によるのか、あるいは単なる各年の水文条件の変化や定期調査に伴う不確実性によるのか、を明らかにするためにはさらに長期間の調査が必要であると考えられる。

3.4.2 水質の平均値

1週間に1回の定期調査データを基にして、山地河川の基底流水質、算術平均水質、水量加重平均水質の基本的性質について検討した。降雨の影響を受けていない基底流または地下水流出成分の水質は、流域の安定した水質特性を表現していると考えられる。一方、算術平均水質には降雨の影響を受けたデータが含まれ、さらに加重平均水質では流量規模の大きいデータの寄与が大きくなる。これらの3種の平均水質を3年平均値で比較すると、加重平均水質は平均水質よりTNでは1.36倍、TPでは1.55倍、TCOD_{Mn}では1.38倍も高く、基底流水質よりそれぞれ2.07、2.63、2.0倍も高い。

すなわち、基底流水質、算術平均水質、加重平均水質はそれぞれ質の異なるデータであり、本流域では同一の元データから計算しても相互に1.4～2.6倍をこえる差を生じた。従って、河川水質について調査法、平均の種類を確認することなく、出典の異なるデータを一律に取り扱って解析しても、信頼できる結果は得られないことに留意する必要がある。

3.4.3 平均水質の年較差

以上のように降雨は山地河川の物質の濃度と組成に大きな影響を与える。一方、水文条件は年によって異なる。従って、平均水質は、流域に人為や自然災害などによる変更が全く加えられなくても、毎年同じ値にならないのは当然である。しかし、これまでこのことが具体的に指摘されることはなかった。本研究では3水文年のデ

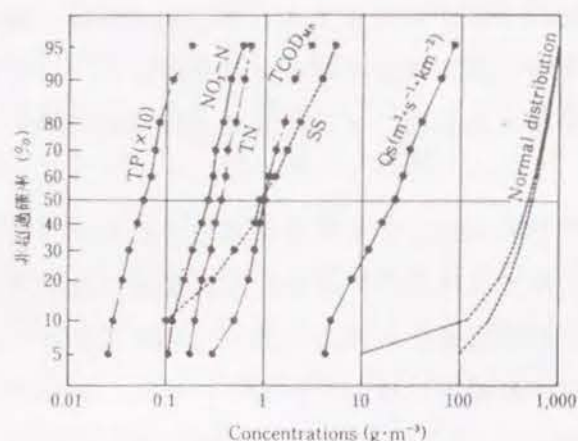


Fig. 3-4. Thomas plots of the concentration data of the streamlet discharging through forested area.

ータがあるので、3個の年平均値の最大値/最小値比をとることによって年平均値観測年による変動の大きさ（ここでは年較差という）の概略を知ることができる。まず平均水質ではTN, TP, TCOD_{Mn}の順に年較差は1.18, 1.22, 1.36倍と大きくなった。安定していると思われる基底流水質の年較差がそれぞれ1.48, 1.62, 1.83倍で、平均水質の年較差より大きくなったことに留意する必要がある。加重平均水質の年較差は、洪水流出時の濃度上昇が大きい順に大きくなり、TN, TCOD_{Mn}, TPそれぞれ1.32, 1.77, 1.96倍にもなった。

結局、異なる山地河川間で水質を比較したり、多くの流域のデータを用いて水質予測モデルを構築するような場合、本調査のようにかなり頻度（毎週1回）の高い測定データによるものであっても、1年間程度の測定データでは厳密な解析は難しいことを示している。すなわち、サンプル数が3個しかないので概略的にではあるが、TN, TP, TCOD_{Mn}の平均水質には2～4割程度、基底流水質には5～8割程度、加重平均水質には3～10割程度の年変動があることを前提として解析を進めなければならないのである。

3.4.4 水質の累積分布

定期調査による全水質データ(n=156)を小さい値からの順位数に対して約5, 10%刻みで対数正規確率紙上にトマスプロットした累積分布曲線をFig. 3-4に示した。累積分布曲線を直線と見なした場合、相対的に傾きが小さいグループすなわち標準

偏差（図上で50±18.7%の値が平均値±標準偏差を示す）が小さいグループ（TN, NO₃-N, TP, TCOD_{Mn}）と大きいグループ（比流量とSS）に分かれた。このうちTNはFig. 3-4に示した非超過確率5～95%の範囲でほぼ直線的に分布した。比流量, NO₃-N, TP, TCOD_{Mn}は10～90%の領域でほぼ直線となったが、中央領域で比流量, NO₃-N, TPはやや下に凸に、TCOD_{Mn}はやや上に凸になった。これらはそれぞれの範囲でほぼ対数正規分布をしているとみなせるが、SSは低濃度領域で直線から大きく外れた。

50%濃度と平均濃度（Table 3-1）を比較すると、平均濃度の方がTNでは1.1倍、TP, TCOD_{Mn}では1.3倍、比流量では1.5倍、SSでは2.2倍高くなり、両者のかい離は分布域が広い項目ほど大きくなる傾向があった。次に25%濃度と基底流濃度を比較すると、比流量とTNはほぼ一致したが、その他の項目は予想した通り、25%濃度の方が低くなった。

3.4.5 流出物質の化学形態別組成

森林流出河川の水質に関してこれまでわが国で報告されている研究のうち、測定精度が高い研究で窒素とリンの全量(TN, TP)が同時に測定されているものはなく、窒素ではDNと無機態窒素、リンではDPとPO₄-Pしか測られていない^{5,9-6,2)}。TNが測られているのは最近の黒田ら^{6,2)}のデータしかないが、形態別にはNO₃-Nしか測られていない。これによるとNO₃-Nは60%強を占めており、本試験流域の平均水質、加重平均水質から計算されるそれぞれ73, 75%と比較してやや低い。リン, COD_{Mn}についても化学形態別濃度をTable 3-1に示した。湖沼などの下流水系の生態系に与える影響は、量とともに化学形態すなわち質によっても異なるので、今後、この種の研究では全量分析は言うまでもないが、あわせて化学形態別データが蓄積されることが望まれる。

3.5 要約

ゴルフ場流入点において森林流出水の水質・流量を約4年間、1週間に1回測定した結果、水量加重平均水質と化学形態別組成は、TNが0.528mg·L⁻¹(NO₂-N, NO₃-N, NH₄-N, DON, PNそれぞれ0.6, 75, 3.8, 9.7, 11%), TPが0.0121mg·L⁻¹(PO₄-P, DOP, PPそれぞれ29, 15, 56%), TCOD_{Mn}が1.8mg·L⁻¹(DCOD_{Mn}, PCOD_{Mn}それぞれ67, 33%)であった。水量加重平均水質から計算した流出物質の構成比は、重量比ではTCOD_{Mn}:TN:TP=150:44:1、元素比ではN:P=97:1であった。長期的な変動として、NO₃-NとTNは冬期に濃度が低下し、春～秋期にいくつかの濃度ピークを形成した。TP,

TCOD_{Mn}は春から徐々に上昇し、秋から冬に低下した。200mmをこえるような大雨は、その後の降雨による粒子態成分の流出濃度を低くし、TN/TP比、TCOD_{Mn}/TP比の変動を少なくとも1年間は小さくした。算術平均水質、基底流水質、水量加重平均水質の年平均値の3年間の変動幅(最大値/最小値)は、TNがそれぞれ1.18, 1.48, 1.32倍、TPがそれぞれ1.22, 1.62, 1.96倍、TCOD_{Mn}がそれぞれ1.36, 1.83, 1.78倍もあった。年平均水質は、基底流平均水質、算術平均水質、水量加重平均水質の順に高くなり、3年平均では基底流水質に対してTNではそれぞれ1.53, 2.07倍、TPではそれぞれ1.70, 2.63倍、TCOD_{Mn}ではそれぞれ1.44, 2.00倍も高くなった。

第4章 ゴルフ場からの降雨時農薬流出シミュレーションモデル

4.1 概要

4.1.1 はじめに

第2章で行った降雨時精密調査の結果、散布直後の降雨時にシマジン、フェニトロチオンの最高流出濃度は降雨前の40~60倍以上にも達したが、散布から数カ月以上経過していたその他の降雨時の濃度上昇は小さく、流出量は少なかったことを明らかにした。これらのことから農薬の流出量や流出機構を解明するためには、散布直後の降雨による流出を評価することがきわめて重要であることを指摘した。降雨時の農薬の流出は、農薬の残留性、降雨のタイミングや規模・強度、地形・土壌などに影響されて個々の降雨で異なるため、一定期間の流出量を評価しようとするれば、その間の全ての降雨についての実測が必要になる。しかしそれには多大の労力と経費が必要なため実際上は不可能であることから、流出モデルによる推定が必要となる。本章では、ゴルフ場排水中で最もよく検出される除草剤の一種であるシマジン²⁹⁾を対象とし、圃場実験で実測した芝地土壌の農薬の残留率と流出率を主要なパラメータとして組み込んだ降雨時農薬流出モデルを構築し、農薬の散布量や散布時期、降雨パターンが農薬の流出に及ぼす影響を検討した⁶⁵⁾。

4.1.2 従来の研究

降雨時のゴルフ場からの農薬流出モデルはこれまでに堀ら^{46, 49)}が報告しているだけである。堀らは水量モデルとして直列2段タンクを用い、農薬の流出量はパラメータとして「溶出係数」、「分配抵抗」、「半減期」を設定して流出高とタンク内の農薬量の関数で表した。溶出係数 k_0 は1段目タンクにおける農薬の水中への溶解のしやすさを表す尺度として、1段目タンクでの農薬濃度 C_{w1} は農薬の水中への移行が残留農薬が降水と接触するほど大きくなると考えて、次式で表した。

$$C_{w1} = (\text{農薬現存量}) \cdot (\text{貯留高})^n \cdot k_0 \quad \cdots(4-1)$$

分配抵抗 R_0 は、2段目タンクにおいて表面から浸透流出した農薬が土壌吸着される影響、すなわち水相と土壌相に対する農薬の関係定数として設定して、2段目タンクの農薬濃度 C_{w2} は次式で表した。

$$C_{w2} = (2\text{段目タンク内農薬量}) / V / R_0 \quad \cdots(4-2)$$

ここで、 V はタンクの容量である。実際の計算では $V \cdot R_0$ は1つのパラメータとし

た。半減期はタンク全体に残存する農薬に対する減衰を表し、次式で計算した。

$$CL_{t+1} = CL_t \cdot \exp(-k) \quad \dots(4-3)$$

ここで k は減衰係数、 CL は農薬現存量である。

流出濃度のシミュレーションはベンスリド、イプロジオン、シマジン、ペンディメタリンについて、6月から10月までの110日間の時間雨量データを用いて行い、パラメータの値は半減期は文献値^{[6], [57]}を参考にし、溶出係数、流出抵抗は実測した3回の降雨時調査の結果と流出最大濃度および定常流量時の濃度の一致度が高くなるようにフィッティングで決定した。シミュレーションの結果、推定値と実測値に約50%の差があることもあったが、濃度の変動パターンはよく再現されていた。110日間の累積流出率はシマジンが39%で最も高く、次いでイプロジオン5.6%、ベンスリド5.2%、ペンディメタリン0.8%と推定された。

4.2 ゴルフ場農薬短期流出モデルの構造

4.2.1 モデル流域と解析データ

流出モデルの解析は、2年間実測を行ったDゴルフ場を対象として行った(2章参照)。ゴルフ場流出水は晴天時や中・小規模の降雨時には調整池を経由する。ただし大雨時には調整池・排水河川とも氾濫して周辺の芝地が冠水状態となることもあるが、モデルでは流出経路を単純化するためにゴルフ場流出水は全て調整池を経由してから流出することとした。降水量、流量、農薬流出量は第2章の降雨時精密調査データのうち、時間間隔が1時間以下の場合は積算、1時間以上の場合は比例配分して1時間データとして解析に用いた。

4.2.2 流出水量モデル

(1) 流出水量モデルの概要

ゴルフ場における降雨の流出を、芝草や枯死した芝草の茎、根、葉が密に混じりあってマット状になったサッチ層や表層土壌から、排水溝や流出河川、調整池に流出する表面流出成分と、いったん土壌に浸透した雨水が表層土壌から排水暗渠や流出河川、調整池へ流出する中間流出成分、および土壌のさらに深部に浸透後流出する地下水流出成分に分けた。流出高の経時変動を再現する水量モデルには、2段・直列タンク(Fig.4-1)で構成されるタンクモデルを用いた。表面、中間、地下水流出を厳密に定義して区別することは困難なので、本研究では便宜上最上段タンクから流出する成分を表面流出、2段目タンクを中間流出とした。地下水流出の変動は短

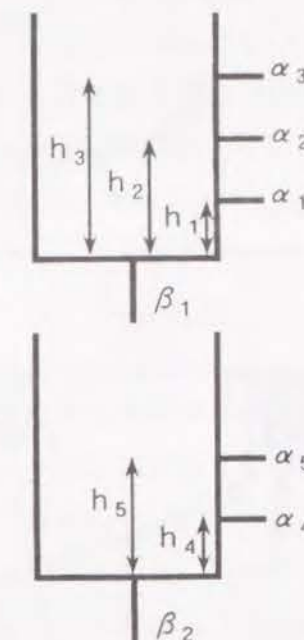


Fig. 4-1. Parameters of a series of the two tank model.

Table 4-1. Observed and calculated runoff at Site A during storm events.

Event	Observed period	Rainfall (mm)	Runoff(mm)	
			Observed	Calculated
1	Apr. 22-24, 1989	36.5	13.9	15.0
2	Aug. 26-29, 1989	187.8	139.0	138.2
3	Oct. 16-18, 1989	23.9	12.8	9.6
4	Sep. 03-04, 1990	6.0	2.8	2.8
5	Oct. 25-27, 1990	16.1	7.5	6.2

期間では小さいと考えられるので、降雨直前に数回行った実測流量の平均値を地下水流出とし、解析期間中は変動しないこととした。

流出モデルとしてゴルフ場、森林それぞれの流域に、時間単位を1時間とした流域サブモデルをタンクモデルを用いて作成した。ゴルフ場と上流の森林流域からなる森林・ゴルフ場流域の流域末端における流出水量は、ゴルフ場サブモデルと森林サブモデルの並列モデルで表すこととし、サブモデル間の時間遅れは流下距離が短

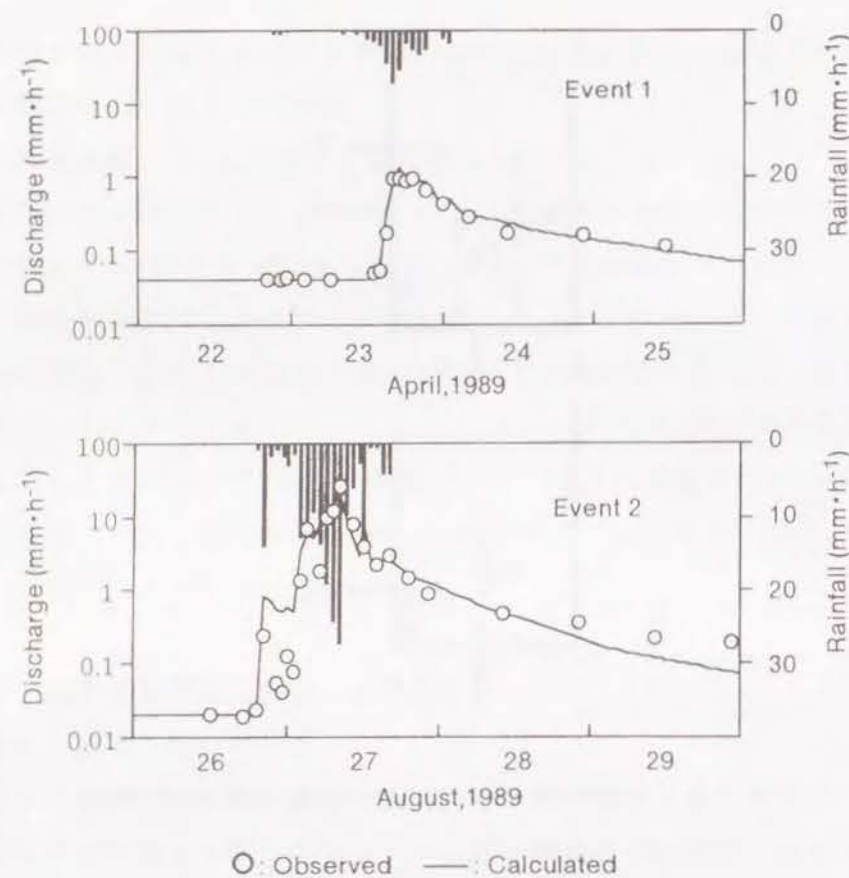


Fig. 4-2. Comparison of observed and calculated discharges.

Table 4-2. Parameters used in the tank model.

Basin	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	β_1	β_2	h_1	h_2	h_3	h_4	h_5
Forest	0.015	0.08	0.50	0.005	0.08	0.20	0.02	3	15	30	5	22
Golf links	0.015	0.11	0.50	0.015	0.05	0.15	0.02	3	6	16	5	30

いので考慮しなかった。調整池の水位変動は、調整池が全流域に占める面積比率が小さいので考慮しなかった。

(2) タンクモデルの未知定数の同定

森林、ゴルフ場サブモデルの未知定数 $\alpha_1 \sim \alpha_5$, $\beta_1 \sim \beta_2$, $h_1 \sim h_5$ (Fig. 4-1) は、5回の降雨時調査の結果 (Table 4-1) より菅原の方法⁸⁾を参考にしながらピーク

流量と全体的な流量変動の再現性に重点をおいて試行錯誤で決定した (Table 4-2)。各タンクの初期水深は0とした。Fig. 4-2にEvent 1とEvent 2の流出高の実測値と計算値の経時変動を例示した。計算値の流出パターンは、台風の影響で降水量が特に多かったEvent 2の降雨の降り始めと降り終わりで再現性がやや劣ったが、その他のEventでは流出パターンをほぼ再現できた。Table 4-1に示した各Eventの総流出量の計算値は、Event 3とEvent 5が実測値の75, 83%であったが、その他は100~110%ではほぼ一致した。

4.2.3 ゴルフ場農業短期流出タンクモデル

降雨による洪水流出時のシマジンの存在形態 (溶存態と吸着態) を調査した結果、80%以上が溶存態で存在した (Table 2-8) ので、シマジンは大部分が流出水に溶解して芝地土壌から流出すると考えられる。そこで、モデルでは芝地土壌に残留しているシマジンの一部がタンクモデル内の水に溶解して流出する構造とした。以下では、本モデルをゴルフ場農業短期流出タンクモデルと呼ぶことにした。モデルの概要はFig. 4-3に示した。

シマジンは表層土壌に残留し、水による下層土壌への移動は小さい^{5,2)}といわれていることや、福岡県内のゴルフ場周辺の井戸水14カ所を分析した結果、いずれの井戸でもシマジンが検出されなかった^{4,3)}と報告されていることから、シマジンは実際上、地下水流出成分とともに流出しないと仮定した。流出水はいったん全量がゴルフ場内にある調整池に流入すると仮定したので、 t 時に調整池に流入するシマジン量 $L_{is}(kg \cdot km^{-2})$ は降雨による表面流出に溶解して流出する表面流出量 $L_{as}(kg \cdot km^{-2})$ と中間流出とともに流出する中間流出量 $L_{ps}(kg \cdot km^{-2})$ の和とした。

$$L_{is}(t) = L_{as}(t) + L_{ps}(t) \quad \dots(4-4)$$

土壌有機物や土壌粒子などに吸着した残留シマジンは水と接触して遊離・流出するので、シマジンの表面流出量 L_{as} はシマジンの土壌残留量 $R_{as}(kg \cdot km^{-2})$ と、表面流出水の流出高 $Q_{as}(mm \cdot h^{-1})$ に依存するシマジンの流出率 $f_{as}(\%)$ から次式で表した。

$$L_{as}(t) = R_{as}(t) \cdot f_{as}(Q_{as}(t)) \cdot 10^{-2} \quad \dots(4-5)$$

芝地土壌に残留しているシマジンの一部が、浸透した雨水に溶解しながら流出するシマジンの中間流出量 L_{ps} は、 R_{ps} と中間流出水の流出高 $Q_{ps}(mm \cdot h^{-1})$ に依存するシマジンの中間流出率 $f_{ps}(\%)$ から次式で表した。

$$L_{ps}(t) = R_{ps}(t) \cdot f_{ps}(Q_{ps}(t)) \cdot 10^{-2} \quad \dots(4-6)$$

降雨の降り始めから t 時後の R_{as} は、シマジンの散布量 $R_0(kg \cdot km^{-2})$ 、散布後の経

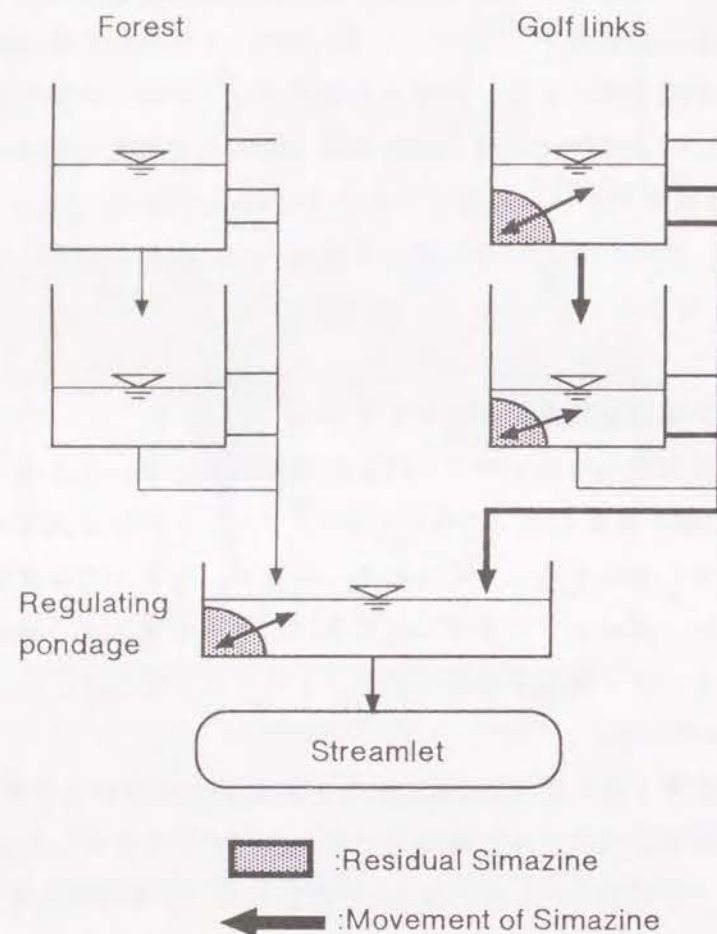


Fig. 4-3. Conceptual model for discharging load of Simazine from the golf links during storm events.

過日数 T (日), 流出以外の要因で消失しなかったシマジンの残留率 r_s (%) より次式で表した.

$$R_{s,t}(t) = R_0 \cdot r_s(T) \cdot 10^{-2} - \sum_{k=1}^{t-1} L_{ins}(k), \text{ ただし } t=1 \text{ のとき } L_{ins}=0 \quad \dots(4-7)$$

r_s は圃場実験でシマジンの土壌残留率を実測して決定した回帰係数 a_s より次式で表した.

$$r_s = 100 \cdot T^{-a_s} \quad \dots(4-8)$$

芝地から流出したシマジンは調整池で移流, 拡散, 混合して流出するが, 流入水量

が多く流速が速くなると, 一部は調整池を短絡して流出すると考えられる. ここでは調整池内における水の移動は観測しなかったため, モデルを単純化するために短絡流出する比率を K ($0 \leq K \leq 1$) とし, L_{ins} を短絡流出する成分と, 池水と完全混合する成分に分割することにした. 調整池から流出河川に流出するシマジン量 L_{outs} ($\text{kg} \cdot \text{km}^{-2}$) は, 調整池に流入するシマジンのうち短絡流出するシマジン量 L_{wds} ($\text{kg} \cdot \text{km}^{-2}$) および池水と完全混合後流出するシマジン量 L_{wps} ($\text{kg} \cdot \text{km}^{-2}$) より次式で表した. ただし調整池でのシマジンの分解は, 降雨の流出期間が数日間短いことから考慮しなかった.

$$L_{outs}(t) = L_{wds}(t) + L_{wps}(t) \quad \dots(4-9)$$

$$L_{wds}(t) = L_{ins}(t) \cdot K(t) \quad \dots(4-10)$$

$$L_{wps}(t) = (L_{ins}(t) \cdot (1 - K(t)) + R_{ws}(t)) \cdot \frac{Q_s(t) \cdot (1 - K(t))}{V + Q_s(t) \cdot (1 - K(t))} \quad \dots(4-11)$$

ここで V は調整池の容量 (mm), R_{ws} は調整池におけるシマジンの残留量 (kg) である. K はタンクモデルより求めたゴルフ場流出点の流出高 Q_s ($\text{mm} \cdot \text{h}^{-1}$) と係数 k_1, k_2 で便宜的に次式で表すことにした. ただし $0 \leq K(t) \leq 1$ であるので実際の計算では $K \leq 0$ のとき $K = 0$, $K \geq 1$ のとき $K = 1$ とした.

$$K(t) = k_1 \cdot (Q(t) - k_2) \quad \dots(4-12)$$

4.3 パラメータの同定

4.3.1 土壌残留率の実測

芝地土壌におけるシマジン残留率を同定するために, 実際の芝地で以下の実験を行った.

(1) 実験区の概要と土壌の採取方法

約 500m^2 の芝地 (コウライ芝) の一部 ($3 \times 2.2\text{m}$) に, シマジンフロアブル (シマジン含有量 42%) の 1000 倍希釈溶液を 1m^2 あたり 3 L (原体量として $1.26\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$) になるように噴霧器で均一に散布した. 実験期間中は, 降雨の影響を受けないようにビニールハウス (頂上部の高さ 150cm) で実験区を覆った. ただし外気との交換を保つため, ビニールの裾は地面から 30cm の高さとした. 農薬散布後は毎日定時 (午前 9 時) にビニールハウス内の気温, 地温を測定した. 気温は自記記録計による連続記録も行った. 実験期間中の散水は表面流出や浸透流出によりシマジンが流出しないように, 深さ 10cm の pF 値 (テンシオメーターの測定値) が重力水を生じる 1.8 以下にほ

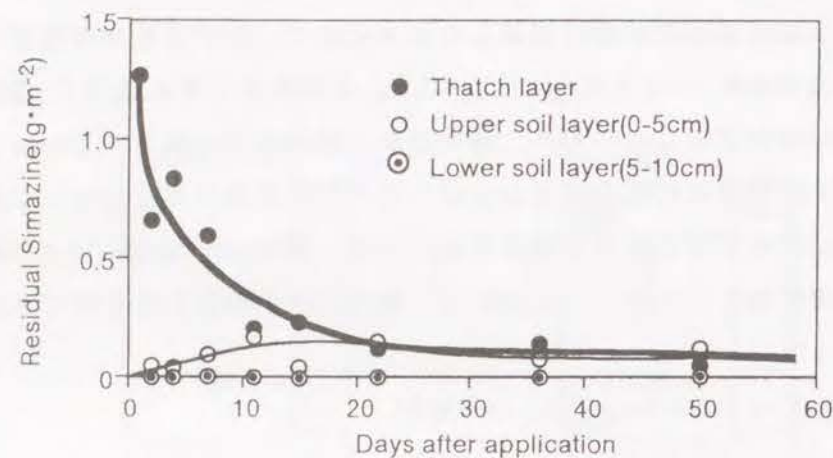


Fig. 4-4. Simazine retained in the thatch layer and the soil layer of the experimental plots after application.

ばならないように適宜行った。

実験は1991年10月～12月 (Expt. 1-1), 1992年6月～8月 (Expt. 1-2), 1993年1月～3月 (Expt. 1-3) に行った。それぞれの期間の平均気温は15.7, 29.3, 7.1℃であった (Table 4-3) ので、以下中温期、高温期、低温期と呼ぶことにした。散布した日を1日目として、適時サッチ層 (厚さ約3 cm) と、サッチ層直下の表層土壌の上層 (以下上層土壌と呼ぶ) として深さ0～5 cm、表層土壌の下層 (下層土壌と呼ぶ) として深さ5～10 cmの土壌を採取した。内径44 mmのアクリルパイプでビニールハウス内の4カ所から採取した生土を各層ごとに混合して、シマジンの残留量を定量する土壌サンプルとした。

(2) シマジンの抽出方法

採取したサッチ層または生土の一部 (約50 g) をアセトン100 mLで15分間振とう抽出した後、ろ紙 (5B) で濾過した。抽出は2回繰り返す。あわせたる液にジクロロメタン100 mL、蒸留水600 mLを加えて15分間振とうした。30分間静置後、ジクロロメタン層を分離した。この操作を2回繰り返した後、ジクロロメタン層は無水硫酸ナトリウムで脱水し、ヘキサン50 mLを添加した後、クデルナ・ダーニッシュ (K D) 装置で10 mLに濃縮した。残留農薬の定量は検出器にFTDを用いたガスクロマトグラフおよびガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS) で行った。ガスクロマトグラフおよびGC-MSの分析条件は2章と同様である。

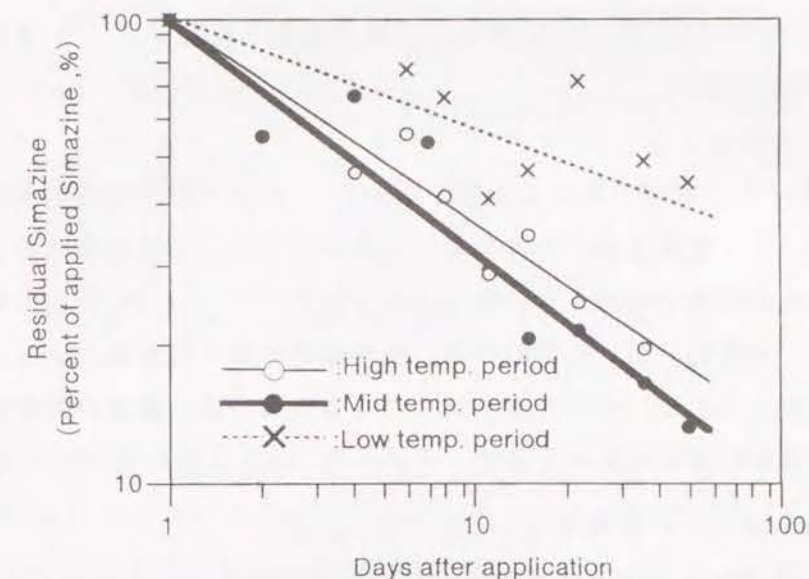


Fig. 4-5. Relationship between the Simazine retained in the experimental plots and the days after the application.

Table 4-3. Values of a_s obtained at different temperature.

Expt.	Mean atmospheric temperature (°C)	a_s
1-1	29.3	0.445
1-2	15.7	0.500
1-3	7.1	0.229

(3) 実験結果

Fig. 4-4に中温期の散布量に対する各層の単位面積当たりの残留量と、散布後の経過日数の関係を示した。サッチ層のシマジン残留量は散布直後から急激に減少し、11日後には散布量の約20%になった。それ以降の減少速度は小さく、残留量が散布量の10%以下になったのは50日後であった。上層土壌の残留量は散布後徐々に増加し、11日後には散布量の約15%になったがその後徐々に減少した。しかし下層土壌ではシマジンは検出されなかった。これらの傾向は低、高温期の実験でもかわらなかった。従ってこの実験を行った条件では、散布されたシマジンはサッチ層から上層土壌までは移動するが、それ以下の土壌へは移動しないことがわかった。そこで、サ

サッチ層と上層土壌の残留量の和を芝地土壌のシマジン残留量 R_{ss} ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$) とした。散布量 R_{ss} ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$) と R_{ss} から、散布 t 日後の農薬の残留率 r_{ss} (%) を次式で表した。

$$r_{ss}(t) = \frac{R_{ss}(t)}{R_{ss}} \cdot 10^2 \quad \dots(4-13)$$

Fig. 4-5 に r_{ss} と経過日数 t の関係を示した。これまで多くの水田や畑で施用される農薬について、普通目盛りや片対数目盛りのグラフ上では散布後の日数と土壌の残留率には直線関係のないことが報告されている^{6,9)}。これは、実際の環境中では揮散や光分解、生物的分解、化学的分解、流出などの様々な要因によって消失するためであると考えられる。そこでややばらつきは大きい、両者の対数値の関係を最小二乗法で直線回帰して次式で表すことにした。

$$r_{ss}(t) = 100 \cdot t^{-a_s}, \quad \text{ただし } t \geq 1 \quad \dots(4-14)$$

ここで a_s は回帰式の係数である。Table 4-2 に示したように中温期と高温期の a_s にはほとんど差がなかったため、それらの平均値 0.473 を中—高温期の回帰式の係数とすることにした。低温期の係数が他の時期より小さくなったのは、シマジンの消失に及ぼす揮散や光分解の影響が小さくなるとともに、微生物活性が低下したためと推測された。モデルには低温期と中温期の平均気温の中間値 11℃ を基準として、気温がそれ以下の場合は低温期、それ以上の場合は中—高温期の係数を適用することにした。

4.3.2 表面流出率の実測

芝地土壌の表面流出高に依存したシマジンの流出率 f_{ss} を同定するために、以下の実験を行った。

(1) 実験区の概要

残留実験を行った同じ芝地の別の場所に、斜度が 6, 8, 12 度の 1m^2 ($1 \times 1\text{m}$) の実験区 (D_6 , D_8 , D_{12}) を設定した。実験区は実質的には不透水層である粘土層の上に、均一なマサ土を盛り土して造成された芝地である。サッチ層は約 3 cm で、マサ土の上層の厚さは D_6 , D_8 , D_{12} 区それぞれ 20, 50, 90 cm であった。実験区の周囲には高さ 30 cm の波板を深さ 15 cm まで打ち込んで、外からの表面流出水の流入を防いだ。各区の表面流出水は、Fig. 4-6 に示したように斜面下縁部のサッチ層と土壌層の間に幅 15 cm (長さ 1 m) のビニールシートを土壌構造を壊さないように注意しながら約 10 cm はさみこみ、シート他端を塩ビ製の樋で受けて採水した。

Table 4-4. Surface flow in the experimental plots under the different amounts of precipitations.

Expt.	Rainfall (mm)	surface flow(mm)			Antecedent rainfall within 10 days(mm)
		6°*	8°*	12°*	
2-1	54.7	—	27.5	18.8	60.0
2-2	23.5	—	18.0	6.9	54.7
2-3	1.0	—	0.1	0.2	23.5
2-4	30.0	15.1	8.6	—	0

*Slope of the experimental plot

(2) 採水および農薬の抽出方法

1992 年 10 月 3 日にシマジンフロアブル (シマジン含有量 42%) の 1,000 倍希釈溶液を噴霧器で 1m^2 あたり 3L、均一に各実験区に散布した。シマジンを散布して 6 日後の降水量が 54.7 mm (Expt. 2-1)、12 日後の 23.5 mm (Expt. 2-2)、22 日後の 1.0 mm (Expt. 2-3) の降雨時に表面流出水を採水した。散布後 22 日間にこの 3 回以外の降雨はなかった。これらの実験の時間降雨強度はいずれも 4 mm 以下であったので、さらに大きな降雨強度のデータを得るために 1994 年 12 月 7 日にシマジンを散布し、散布翌日に 2.5 mm の降水量に相当する水道水を 15 分おきに、合計の降水量が 30 mm になるようにジョウロで散水する人工降雨実験を行った (Expt. 2-4)。いずれの実験でも表面流出水の流出開始から終了までの期間は 2 日以下であった。採水は 1~10 時間間隔で行ったが、以下の解析には採水時間の間隔が 2 時間以下のデータをピックアップして用いた。表面流出水量は採水ビンの貯水量から求めた。

(3) 実験結果

実験ごとの降水量と各実験区の表面流出高を Table 4-3 に示した。表面流出高は各実験ごとの前降雨に大きく影響され、おなじ実験でも透水性土層 (マサ土層) の厚い実験区ほど小さくなる傾向にあった。各採水時の農薬の流出率は次式で計算した。

$$f_{ss}(t) = \frac{L_{ss}(t)}{R_{ss} \cdot T^{-a_s} - \sum_{k=1}^{t-1} L_{ss}(k)} \cdot 10^2, \quad \text{ただし } t=1 \text{ のとき } L_{ss}=0 \quad \dots(4-15)$$

ここで f_{ss} は t 時におけるシマジンの表面流出率 (%), L_{ss} は農薬の表面流出量 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$), T は農薬散布後の経過日数 (日) である。土壌残留率の回帰式の係数 a_s は、

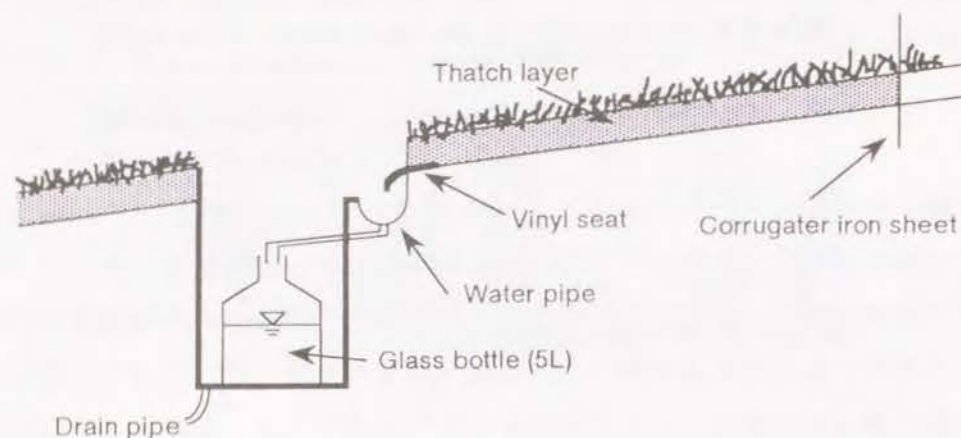


Fig. 4-6. Experimental plot to measure Simazine in the surface flow.

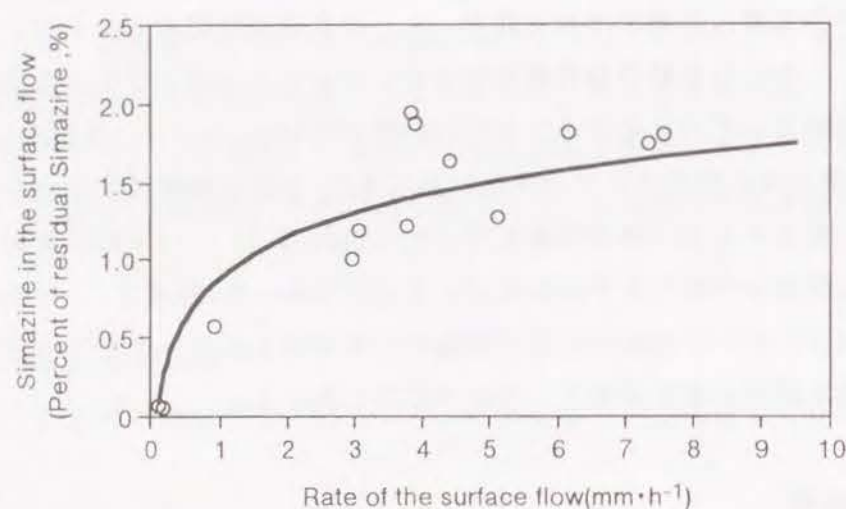


Fig. 4-7. Relationship between the rate of the surface flow and Simazine concentration.

Expts. 2-1, 2-2, 2-3の平均気温は17.7℃, Expt. 2-4は6.3℃であったので、それぞれ中—高温期, 低温期の係数を用いた。

シマジンの土壌残留量は流出量よりも十分大きいので、表面流出率は流出高にのみ依存することとし、Fig. 8に表面流出高 Q_{ss} (mm·h⁻¹)とそれに対する時間当たりの表面流出率 f_{ss} をプロットした。シマジンの表面流出率の増加は流出高が大きくな

Table 4-5. Rate of percolation under different amounts of water supply.

Expt.	Rate of water supply(mm·d ⁻¹)	Percolation(mm·d ⁻¹)	
		10cm*	15cm*
3-1	4	2.3	2.1
3-2	10	6.4	5.4
3-3	20	18.1	18.0

*Depth of the lysimeter

るとともに頭打ちになった。これは降雨によって生じた表面流出水量が多くなると、表面流出水がサッチ層や表層土壌に残留しているシマジンと接触する機会が相対的に減少し、シマジンが水へ遊離する効率が小さくなったためと考えられる。Fig. 4-7ではややばらついているが、流出率と流出高の関係を対数回帰して次式で表すことにした。

$$f_{ss} = 0.384 \cdot \ln Q_{ss} + 0.884 \quad \cdots (4-16)$$

4.3.3 中間流出率の実測

芝地土壌の中間流出高に依存したシマジンの流出率 f_{ss} を同定するために、以下の実験を行った。

(1) 実験区の概要

中間流出実験は、プラスチック製容器(幅33cm, 奥行き45cm, 深さ18, 23cm)で作成した2基(P_{10} , P_{15})の小型ライシメータを用いて行った。ライシメータに底面から約1cm砂利を敷き、5mmのふるいでふるい分けたマサ土(Dゴルフ場の土壌)を P_{10} , P_{15} それぞれに10, 15cm詰め、その上にマット状のコウライ芝(厚さ3cm)を定植した。自然流下で浸透流出水を採水するために、容器の長辺側, 短辺側それぞれに約4度の傾斜を設けて屋外の盛り土に埋設した(Fig. 4-8)。埋設後1年間は散水, 施肥, 芝刈り, 目土入れを適宜行って安定させた。実験は雨水の侵入を防ぐために盛り土全体をビニールハウスで覆って行った。

(2) 採水および農薬の抽出方法

中間流出実験は、ある一定の浸透流出高において浸透流出水とともに流出するシマジン量を実測して行った。実験開始約10日前からExpt. 3-1では4mm·d⁻¹, Expt. 3-2では10mm·d⁻¹, Expt. 3-3では20mm·d⁻¹に相当する水道水を毎日数回に分けてジョウ

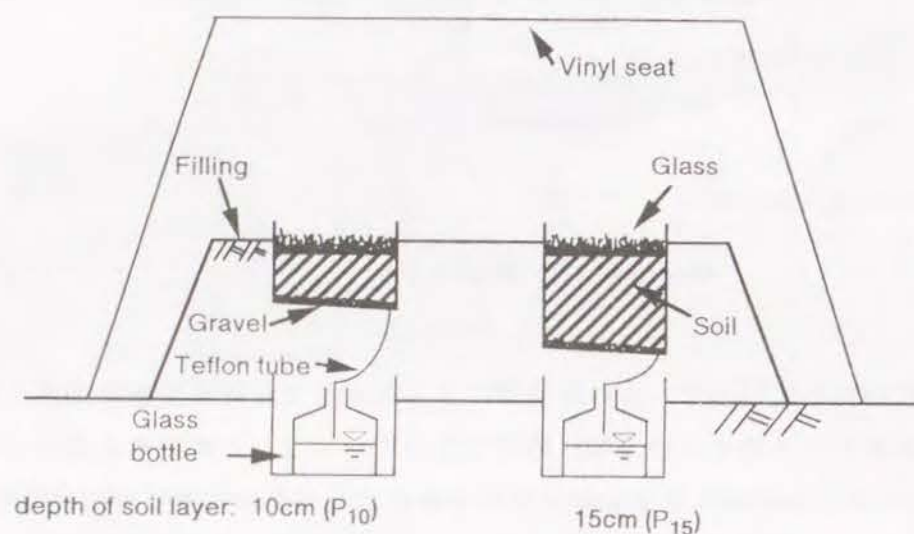


Fig. 4-8. Lysimeters for collecting Simazine in percolating water.

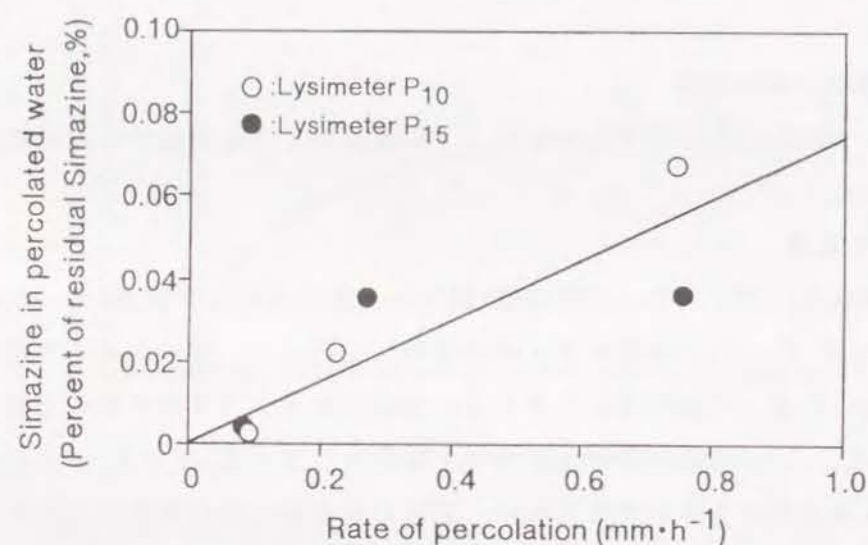


Fig. 4-9. Relationship between the rate of percolation and Simazine concentration.

ロで芝地表面に滞水しないように散水し、浸透流出高を定常化した。それぞれのライシメータにシマジン（原体量として $1.26\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ）を1日の散水量と同量の水道水に懸濁して散布した後、散水は同様に継続した。採水ビンに溜まった水は1～3日おきに2週間、適宜回収して浸透水量とシマジン濃度を測定した。

Table 4-6. Values of parameters used in the model.

Parameter (Unit)	Value
$R_0(\text{kg}\cdot\text{km}^{-2})$	2.30 (Apr. 10) 13.5 (Apr. 21)
k_1	1.0
k_2	0.04
Atmospheric Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	10.5
$V(\text{m}^3)$	$23.5\cdot 10^3$

(3) 実験結果

水道水の散水高と実験期間中の平均浸透流出高をTable 4-4に示した。シマジンの流出率は散水直前の芝地土壤残留量と実測したシマジンの浸透流出量より次式で計算した。

$$f_{p,s}(t) = \frac{L_{p,s}(t)}{R_{0,s} \cdot T^{-a} - \sum_{k=1}^{t-1} L_{p,s}(k)} \cdot 10^2, \text{ ただし } t=1 \text{ のとき } L_{p,s}=0 \quad \cdots(4-17)$$

ここで $f_{p,s}$ は t 時におけるシマジンの浸透流出率(%), $L_{p,s}$ はシマジンの浸透流出量($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$), T は散布後の経過日数(日)である。土壤残留率の回帰式の係数 a は各実験の期間中の平均気温がそれぞれ21.7, 22.7, 15.4 $^{\circ}\text{C}$ であったので、いずれも中～高温期の係数を用いた。

シマジンの土壤残留量は浸透流出量よりも十分大きいので、浸透流出率は流出水の流出高のみに依存することとし、Fig. 4-9に浸透流出水の流出高 $Q_{p,s}(\text{mm}\cdot\text{h}^{-1})$ とそれに対する時間当たりの浸透流出率 $f_{p,s}$ をプロットした。Fig. 4-9ではややばらつきは大きい、シマジンの流出率はいずれのライシメータでも浸透流出高に比例して大きくなり、土層の厚さによる一定の明瞭な差はなかったので、それらの関係を一括して直線回帰で表すことにした。

$$f_{p,s} = 0.074 \cdot Q_{p,s} \quad \cdots(4-18)$$

モデルには浸透流出高を中間流出高、浸透流出率を中間流出率として適用した。

4.4 ゴルフ場農業短期流出タンクモデルによるシミュレーション

4.4.1 モデルのパラメータ

Dゴルフ場で実測した5回の農業の降雨時精密調査(Table 4-1)のうち、散布直後に調査を行うことができたのはEvent 1の1回だけで、他の4回は散布後3～5

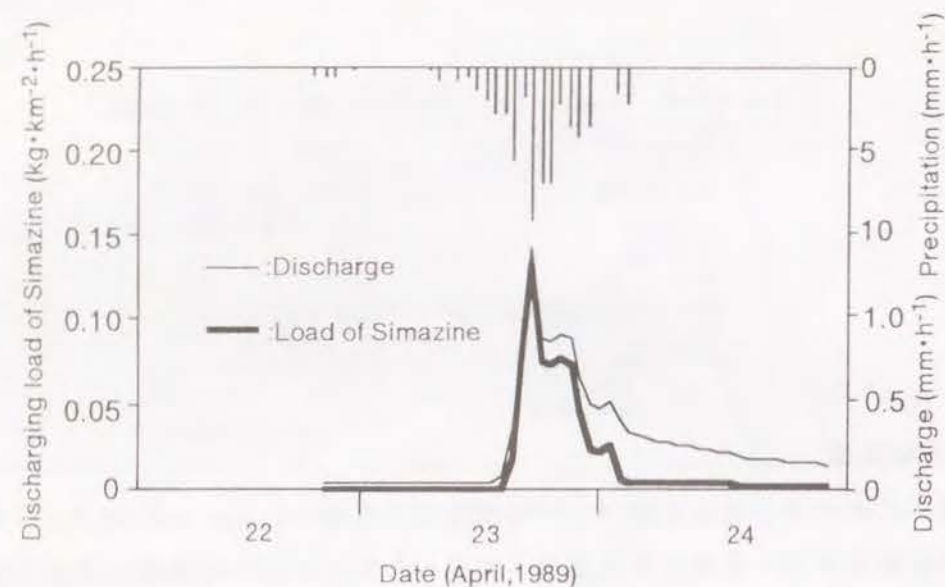


Fig. 4-10. Calculated discharge load of Simazine during the storm event.

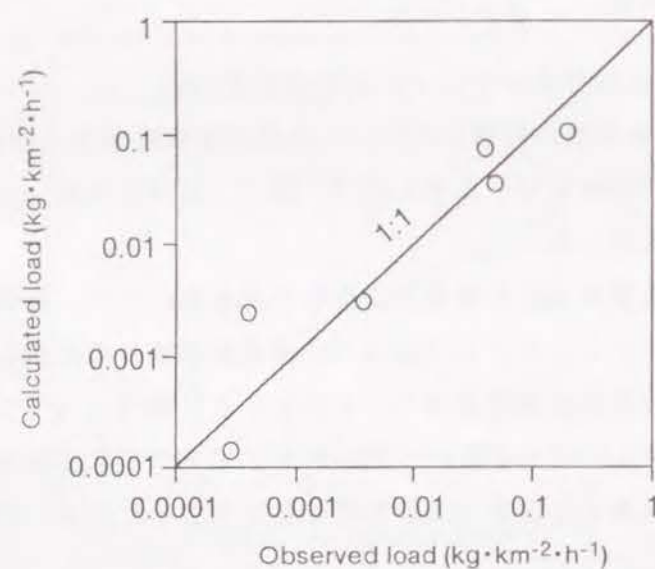


Fig. 4-11. Comparison of observed and calculated discharge loads of Simazine.

カ月経過していた。そこで、農業短期流出タンクモデルにEvent 1の条件(Table 4-6)を用いて、4月22日から3日間のシマジンの流出量の変動を1時間ごとに推定した。

農業の使用リストはゴルフ場全体の使用に関してのみ記録されていたので、使用

記録と1週間に1回行った定期調査の結果を基に対象流域への散布時期、散布量を割り振った。Event 1の前後の4月10日から5月6日までの間にシマジンの散布は合計6回行われたが、定期調査で流出量が顕著に増加したのは前半の3回(4月10, 21, 27日)の直後だけであった。そこで前半3回は対象流域に、後半3回は対象流域外のゴルフコースにそれぞれ均一に散布されたと仮定した。従ってシミュレーションモデルでは、4月10日と21日にシマジンが散布されたとして計算した。

調整池の平均水深は1 mとした。調査期間の平均気温は10.5℃であったので、低温期の芝地土壌残留率の回帰係数を用いた。係数 k_1 はフィッティングにより求めた。調整池では降雨直前は流入水と池水が完全混合していると仮定し、係数 k_2 は降雨直前の実測流量から計算して求めた。

4.4.2 シミュレーションの結果

ゴルフ場農業短期流出タンクモデルで計算した流量とシマジン流出量の経時変動をFig. 4-10に示した。流出量は流量とともに増加して流量ピーク時にピークとなった。その後は流量がピーク後も比較的高いレベルで推移したのに対して、流出量はピーク後速やかに降雨前のレベルに戻ると推定された。Fig. 4-11に、モデルでシミュレートしたシマジン流出量の計算値と実測値の関係を示した。実測値は15分から数時間間隔で適時採水したコンポジットサンプルを分析して得られた流出量なので、計算値はコンポジットした時間帯ごとに1時間当たりの平均流出量として比較した。両対数ではあるが、最小二乗法による回帰式の傾きは0.96(相関係数0.87, $n=6$)であった。このように、本モデルの計算値は実測値をほぼ再現できたと考えられた。

4.5 考察

本研究では降雨時の流出水量をシミュレートするために、ゴルフ場流域と上流の森林流域それぞれについて単純な直列2段タンクモデルを適用した。これまでに、ゴルフ場流域は森林流域よりも降雨によるピーク時比流量が大きく⁷⁹⁾、森林流域よりも流出水量が多い⁷¹⁾ことが報告されている。そこで、ゴルフ場流域では森林流域よりも1段目の流出孔の高さを低く、浸透孔の大きさは小さくして表面流出を多くし、短時間に多量の水を流出する構造にした。その結果、Fig. 4-2, Table 4-1に示したように推定値は実測値の全体的な経時変動と1降雨の総流出水量をほぼ再現することができた。

シマジンの流出経路をシミュレーションの結果から見ると、総流出量のうち94%

は表面流出が占めた。これはシマジンの表面流出率が中間流出率よりも1オーダー以上大きく、かつ流出水量は表面流出が中間流出より多いためである。従って、シマジンのように下層土壌への移動が小さい農薬の流出は表面流出量が総流出量の大部分を占め、暗渠排水などからの流出量はごく小さいと考えられる。

ゴルフ場農薬短期流出タンクモデルに用いた種々のパラメータがシマジンの1降雨の総流出量と流出濃度の最高値に及ぼす影響を検討した(Table 4-7)。まず散布量以外のパラメータはすべてTable 4-6の条件と同一とし、散布量を1/2に仮定すると総流出量、ピーク濃度はいずれもほぼ比例して約1/2になると推定された。

Event 1のパラメータのうち、温度条件のみを中・高温期に変更すると、流出量、ピーク濃度とも低温期より約20%減少すると推定された。中・高温期は低温期よりも土壌での消失速度が速く、土壌残留量が少なくなるためである。定期調査の結果(2章参照)でも、気温の高い時期に流出水中のシマジンの濃度レベルが低いことが認められている。

次に降雨条件の影響を検討した。農薬散布後初めての降雨がEvent 1と同じ降水量、降雨強度で3日後、5日後に発生した場合を仮定して降雨のタイミングが流出量に与える影響を計算すると、散布翌日の降雨(Event 1)よりも流出量はそれぞれ13、20%少なくなると推定された。仮に降雨までの期間が中・高温期であった場合、流出量はさらに15%少なくなると推定された。降雨の発生はEvent 1と同じ散布翌日であるが、各時間の降雨強度($\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$)を1/2倍(総降水量は1/2倍)に仮定すると流出量は約1/20、ピーク濃度は約1/10になると推定された。これは1段目タンクからの表面流出の継続時間が約1/3、ピーク流量が1/10になり、表面流出量が大きく減少するためであった。降雨強度が2倍になると総流出量は約2.2倍になったが最高濃度は $74\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ で、もとの降雨強度で計算した $69\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ の約1.1倍に過ぎないと推定された。降雨強度が大きくなると表面流出水量は指数関数的に増加するが、シマジンが芝地土壌から遊離・流出する効率は頭打ちになり、その結果希釈によって流出濃度の増加が抑えられたためと考えられた。流量ピーク時に流出濃度が減少したり頭打ちになる現象は、Event 1で同時に実測したアトラジン、オキサジアゾンでも認められた。沼辺ら¹⁷⁾も水田流域河川で、散布最盛期の降雨時にブタクロールとメフェナセットが同様の濃度変動を示したことを報告している。

調整池の容量Vと調整池での流入水の短絡流出率に関わる係数 k_1 は単純に反比例の関係にあると仮定すると、調整池の容量が現状の2倍になると流出量は約40%減少し、減少分は調整池にプールされると推定された。本モデルでは調整池における

Table 4-7. Effect of the parameter changes upon discharging load of Simazine and the maximum concentration.

Parameter	Condition	Loading ($\text{kg}\cdot\text{km}^{-2}$)	Maximum conc. ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Observed condition	-	0.724	69
Amount of application	x 0.5	0.392	36
Rainfall intensity	x 0.5	0.027	9
	x 2	1.61	74
V	x 2	0.435	40
K	0	0.367	39
Temperature	Mid high	0.605	57
Days after	3	0.627	60
application	5	0.577	55

農薬の分解は考慮していないが、農薬が滞留期間中に分解を受ければ流出量は実質的に削減されることになる。調整池の容量は同じであるが、流入水は調整池で常に完全混合した後流出する($K=0$)と仮定すると、流出量、ピーク濃度はそれぞれ約50、60%に減少すると推定された。

結局、シミュレーションを行った全てのパラメータがシマジンの流出量に影響し、特に散布量、降雨強度、調整池の容量はパラメータの変化量とほぼ同程度かそれ以上の変動を流出量に与えると推定された。濃度ピークに対する影響は、降雨強度が強くなっても濃度ピークがほとんどかわらなかった以外は流出量の場合と同じであった。シマジンは防除対象となる雑草の繁茂状況に応じて散布されるが、河川への流出を抑制するためには散布直後に大雨が予想されないことを見計らって散布するようにこれまで指導されている。本モデルによるシミュレーションの結果は、それらの対策が流出削減に有効であることを裏付けた。さらに、散布量を抑えることは当然であるが、流出の大部分を占める表面流出を小さくするためにコースの傾斜や勾配を小さくして、中間流出の比率を大きくすることも有効な手段になると考えられる。また調整池の容量を大きくして滞留時間を長くすることや、調整池を流入水と池水の混合率が大きくなるようにその構造を改良することも流出削減の一つの対策になると考えられる。

第5章 ゴルフ場からの長期農薬流出シミュレーションモデル

5.1 概要

5.1.1 はじめに

前章では、除草剤シマジンの1降雨による流出量を1時間単位でシミュレートするゴルフ場農薬短期流出モデルを構築し、農薬の散布量や散布時期、降雨パターンが農薬の流出に及ぼす影響を検討した。しかし、例えばゴルフ場から流出する農薬が閉鎖性水域の生態系に与える影響や人間の健康に対する影響などを検討するためには、短期流出だけではなく長期の流出も評価する必要がある。そのためには流出が予想される全ての降雨を精密に調査しなければならない。仮に1年間モニタリングを継続しても年度によって降水量、気温などの条件が異なるため、実測した年以外の流出量を正確に評価することはできない。従って長期の流出も短期流出同様、流出モデルによって推定する以外に方法がないと考えられる。本章では、除草剤シマジンについて土壌残留率、流出率を主要なパラメータとした短期モデルに対して、さらに調整池における残留率のパラメータを加えてゴルフ場農薬長期流出タンクモデルを構築し、農薬の散布量をはじめとする農薬の使用法、および調整池の効果や気象条件が長期的な農薬の流出に及ぼす影響を検討した⁷²⁾。

5.1.2 従来の研究

ゴルフ場に散布された農薬の長期流出シミュレーションモデルとしては、これまで盛岡ら^{73), 74)}が上水道水源地にゴルフ場流出水が混入した場合の健康リスクを評価する手段として、地域水系モデルによる定常平衡モデルと非定常平衡モデルで、流域末端に位置する取水点における農薬の月平均流出濃度を推定しているだけである。定常平衡モデルは環境を構成する相を大気(添字a, 以下同様)、水(w)、土壌(s)、底質(se)、懸濁物質(ss)、水生生物(b)の6つとし、各相ごとの物質収支を流入量(I)、流出量(F)、分解量で次式のように表した。

$$\sum V_i \cdot \frac{dC_i}{dt} = \sum I_i - \sum F_i - \sum k_i \cdot C_i \cdot V_i \quad i=a, w, s, se, b \quad \dots(5-1)$$

ここで、Vは容量、Cは濃度、Iは進入量、Fは流出量、kは分解速度である。大気中の農薬濃度はヘンリー定数(H)から、土壌、底質、懸濁物質中の濃度はそれぞれに含まれる有機炭素量(M)と水・土壌吸着分配係数(K_{oc})から、水生生物中の濃

度は生物濃縮係数(BCF)からそれぞれ次式で計算した。

$$C_s = H \cdot C_w \quad \dots(5-2)$$

$$C_s = K_{oc} \cdot M(\text{log } K_{oc}, \text{log } C_w) \cdot C_w \quad \dots(5-3)$$

$$C_s = \text{BCF} \cdot C_w \quad \dots(5-4)$$

水相における農薬濃度 C_w は、各相ごとに5-2~5-4式を代入し、水中の濃度が定常状態($dC_w/dt=0$)にあると仮定して推定した。

非定常平衡モデルでは、水(w)と大気(a)、土壌(s)と大気、水と大気間の農薬の移動を水-大気揮発速度(K_{wa})、土壌-大気揮発速度(K_{sa})、沈降速度定数(K_{sd})で表現した。水環境中の物質収支は、 k_{dw} を水中での分解速度とすると流入量、流出量、分解量、揮散量から次式で推定した。

$$V_w \frac{dC_w(t)}{dt} = I_w(t) - F_w(t) - k_{dw} \cdot C_w(t) \cdot V_w - k_{wa} \cdot C_w(t) \cdot V_w \quad \dots(5-5)$$

計算はシマジン、ダイアジノン、ダコニールの3種類の農薬について行った。飲料水経由の摂取量は全食品摂取量の1%と仮定し、1%ADIに対する比率をそれぞれ0.007, 0.039, 0.218, 10^{-5} 生涯リスクに対する比率を0.014, 0.130, 2.170と推定した。

5.2 ゴルフ場農薬長期流出モデルの構造

5.2.1 モデル流域と解析データ

解析は短期モデルと同じ流域について行った。農薬の流出解析データには2年間の定期調査データ(2章参照)を用いた。流出水量の解析データには、森林流域末端は1992年1月から1年間、ゴルフ場と上流の森林流域からなる森林・ゴルフ場流域末端は1991年10月から1年間、自記水位計を用いて観測した流量を1時間ごとに積算して計算した日流出水量を用いた。流量の測定方法、降水量、気温データは2, 3章と同様である。福島^{7.1)}は本研究で対象としている森林およびゴルフ場流域で降水量、流出高の実測を行い、水文モデルで月蒸発散量を推定している。さらに、調査地点の西約25kmにある桐生森林試験流域で水文を10年間連続測定し、降水量が変動しても蒸発散量の変動は小さい^{7.6)}ことを報告している。これらの結果から、本モデルの蒸発散量は文献値^{7.1)}を用いることにした。

5.2.2 流出水量モデル

(1) 流出水量モデルの概要

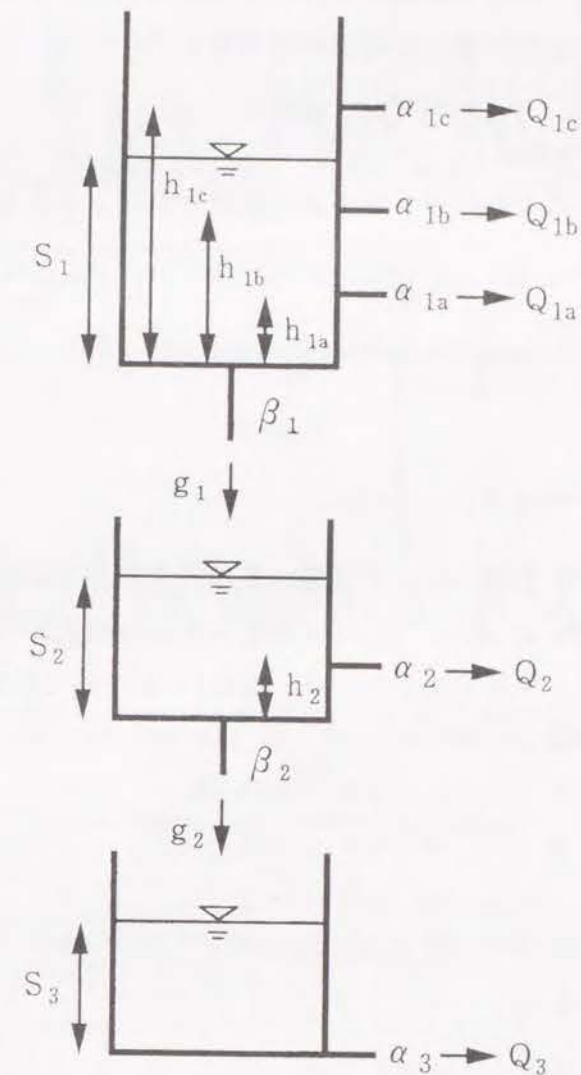


Fig. 5-1. Parameters of a series of the three tank model.

ゴルフ場からの流出は短期モデルと同様、表面流出、中間流出、地下水流出に分けた。短期モデルでは1段目を表面流出、2段目を中間流出とし、地下水流出は変動しないと仮定した直列2段タンクモデルで流出水量を解析したが、年間の流出を日単位で予測する長期モデルでは地下水流出も考慮する必要がある。そこで、長期モデルでは1段目を表面流出、2段目を中間流出、最下段を地下水流出とした直列3段タンクモデルを用いた(Fig. 5-1)。長期モデルでもタンクモデルはゴルフ場、森林それぞれの流域でサブモデルを作成し、森林・ゴルフ場流域末端における流出

水量はゴルフ場サブモデルと森林サブモデルの並列モデルで表すことにした。サブモデル間の時間遅れと調整池の水位変動は考慮しなかった。

(2) タンクモデルの構造

ゴルフ場、森林それぞれのサブモデルにおける各タンクの連続式は次式で表した。

$$\frac{dS_1}{dt} = P - E_1 - Q_1 - g_1 \quad \dots(5-6)$$

$$\frac{dS_2}{dt} = g_1 - E_2 - Q_2 - g_2 \quad \dots(5-7)$$

$$\frac{dS_3}{dt} = g_2 - E_3 - Q_3 \quad \dots(5-8)$$

ここで S はタンクの貯留高 (mm), P は降水量 ($\text{mm} \cdot \text{d}^{-1}$), E は蒸発散量 ($\text{mm} \cdot \text{d}^{-1}$), g は下段タンクへの供給高 ($\text{mm} \cdot \text{d}^{-1}$), Q は流出孔からの流出高 ($\text{mm} \cdot \text{d}^{-1}$) である。またタンクの段数は添字 1 ~ 3 で表した。 Q と g は (5-9) ~ (5-16) 式で計算した。

$$Q_1 = Q_{1a} + Q_{1b} + Q_{1c} \quad \dots(5-9)$$

$$Q_{1a} = \alpha_{1a} (S_1 - h_{1a}), \quad Q_{1a} \geq 0 \quad \dots(5-10)$$

$$Q_{1b} = \alpha_{1b} (S_1 - h_{1b}), \quad Q_{1b} \geq 0 \quad \dots(5-11)$$

$$Q_{1c} = S_1 - h_{1c}, \quad Q_{1c} \geq 0 \quad \dots(5-12)$$

$$Q_2 = \alpha_2 (S_2 - h_2), \quad Q_2 \geq 0 \quad \dots(5-13)$$

$$Q_3 = \alpha_3 S_3 \quad \dots(5-14)$$

$$g_1 = \beta_1 S_1 \quad \dots(5-15)$$

$$g_2 = \beta_2 S_2 \quad \dots(5-16)$$

ここで α , β は流出孔の大きさ, h は流出孔の高さである。また 1 段目タンクの各流出孔は添字 a ~ c で表した。前章で述べたように大雨時には氾濫状態で流出するので, $S_1 > h_{1c}$ のときは $S_1 = h_{1c}$, $Q_{1c} = S_1 - h_{1c}$ とし, 1 段目タンクで h_{1c} よりも大きい貯留分は浸透せずに土壌を横滑りして流出する構造とした (5-12 式)。

各月の蒸発散量 E_m は前述したように文献値^{7,11)}を用い, 日蒸発散量は各月ごとに無降雨日に対する降雨日の蒸発散量の比率を γ として日降水量の有無で異なる値を与え, タンクに水が貯留されている上位のタンクから順次差し引いた。

$$E = E_1 + E_2 + E_3 \quad \dots(5-17)$$

$$E_m = d_{mf} \cdot E_{mf} + d_{mr} \cdot \gamma \cdot E_{mr} \quad \dots(5-18)$$

ここで $E_m (\text{mm} \cdot \text{mon}^{-1})$ は月間蒸発散量, E_{mf} はある月の無降雨日の日蒸発散量 ($\text{mm} \cdot \text{d}$

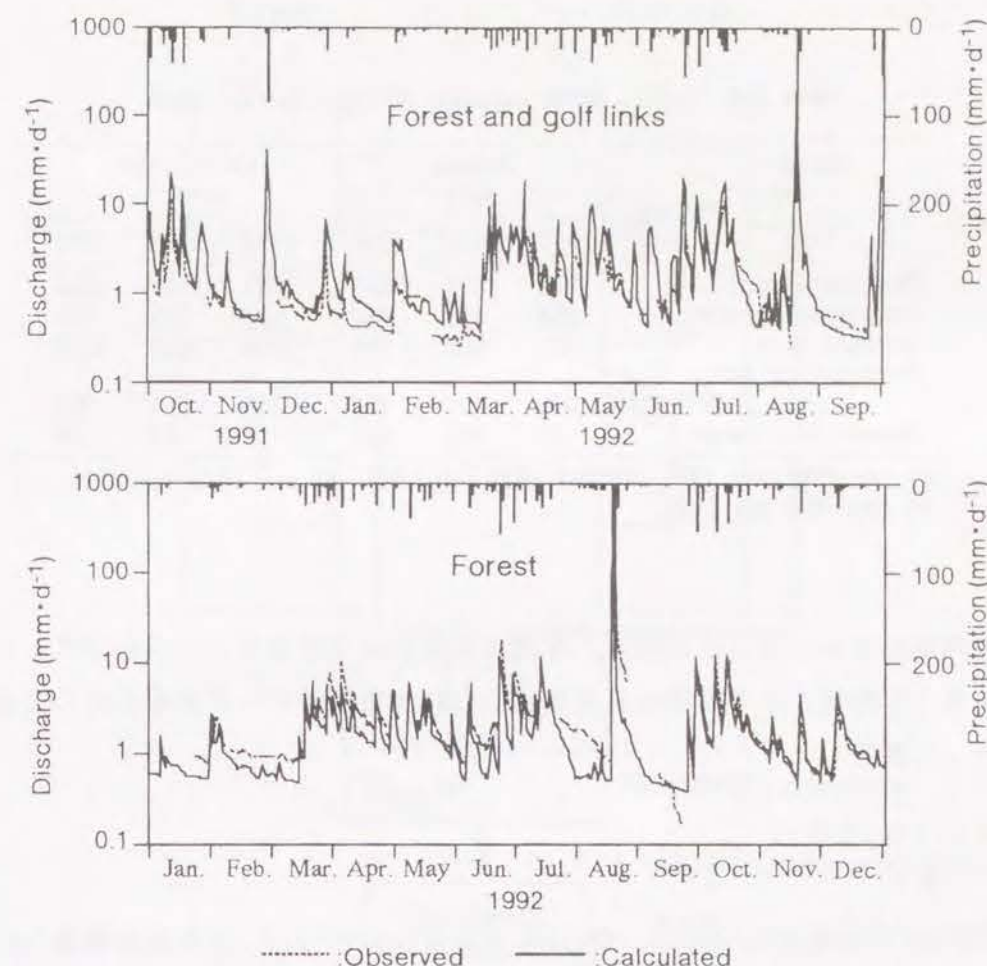


Fig. 5-2. Comparison of observed and calculated discharges.

Table 5-1. Parameters used in the tank model.

Basin	α_{1a}	α_{1b}	α_2	α_3	β_1	β_2	h_{1a}	h_{1b}	h_{1c}	h_2	γ
Forest	0.3	0.15	0.030	0.002	0.25	0.030	5	40	90	0	0.5
Golf links	0.5	0.25	0.025	0.002	0.10	0.025	3	35	80	0	0.5

¹¹⁾, d_{mf} は月間無降雨日数, d_{mr} は月間降雨日数である。

(3) 水量モデルの未知定数の同定

流域サブモデルの未知定数はそれぞれ α_{1a} , α_{1b} , α_2 , α_3 , β_1 , β_2 , $h_{1a} \sim h_{1c}$, h_2 , γ と各タンクの初期水深である。ゴルフ場、森林の各流域サブモデルの未知定数は菅原の方法^{5,8)}を参考にして, 特に物質の流出量に大きな影響を与える降雨時ピ

Table 5-2. Annual water balance of experimental area.

Basin	Forest mm·y ⁻¹			Golf links mm·y ⁻¹		
	1992* ¹	1989* ³	1990* ⁴	1992* ²	1989* ³	1990* ⁴
Precipitation	1712	1812	2056	1781	1812	2028
Evapotranspiration	863	863	863	537	537	537
Surface flow	534	533	768	1014	1038	1275
Percolation and base flow	388	400	460	249	254	282
Change of storage	-73	+65	-35	-19	+17	-38

*1 Jan. 1992-Dec. 1992, *2 Oct. 1992-Sep. 1993, *3 Apr. 1989-Mar. 1990

*4 Apr. 1990-Mar. 1991

ークの再現性を高めることの他に、年間水収支がほぼ見合うこと（5-19式）に留意しながら、1時間ごとの実測流量を積算した日流出水量データをもとにして試行錯誤によって決定した。

$$\left| \frac{P_y - (Q_y + E_y)}{P_y} \right| < \varepsilon, \quad \varepsilon = 0.05 \quad \dots (5-19)$$

ここで P_y は年降水量 (mm·y⁻¹)、 Q_y は年流出量 (mm·y⁻¹)、 E_y は年蒸発散量 (mm·y⁻¹) である。

同定した未知定数を Table 5-1 に、森林・ゴルフ場流域末端の日流出水量（日流出高 mm·d⁻¹）の実測値およびタンクモデルによる計算値の経時変動を Fig. 5-2 に示した。ゴルフ場では、コースのシバを維持するために芝地に湛水しないように表面排水機能を高めているので、流出高をシミュレートするタンクモデルのうちゴルフ場サブモデルは森林サブモデルよりも1段目タンクの流出孔を大きく、高さを低くして表面流出が多くなるようにパラメータを設定した。試行錯誤によるパラメータの決定は流量ピーク時の再現性に特に重点を置いたので、降雨ピーク後の流量減少時に森林・ゴルフ場流域では計算値が実測値よりもやや大きくなるがあった。しかし、農業の流出に対する寄与度は降雨時に大きく低平水時に小さいので、農業流出モデルに用いる水量モデルとしての精度は十分であると考えられる。日流出高の推定値および実測値の対数値の相関係数（ r ）は森林流域では0.88 ($n=298$)、森林・ゴルフ場流域では0.86 ($n=291$)であった。各サブモデルで計算した流域内貯留量の変動はいずれも年降水量の5%以内（Table 5-2）で、年間水収支はほぼ一致した。実測値には一部欠測期間があるので、年流出高に占める表面流出高の比率を計算値で

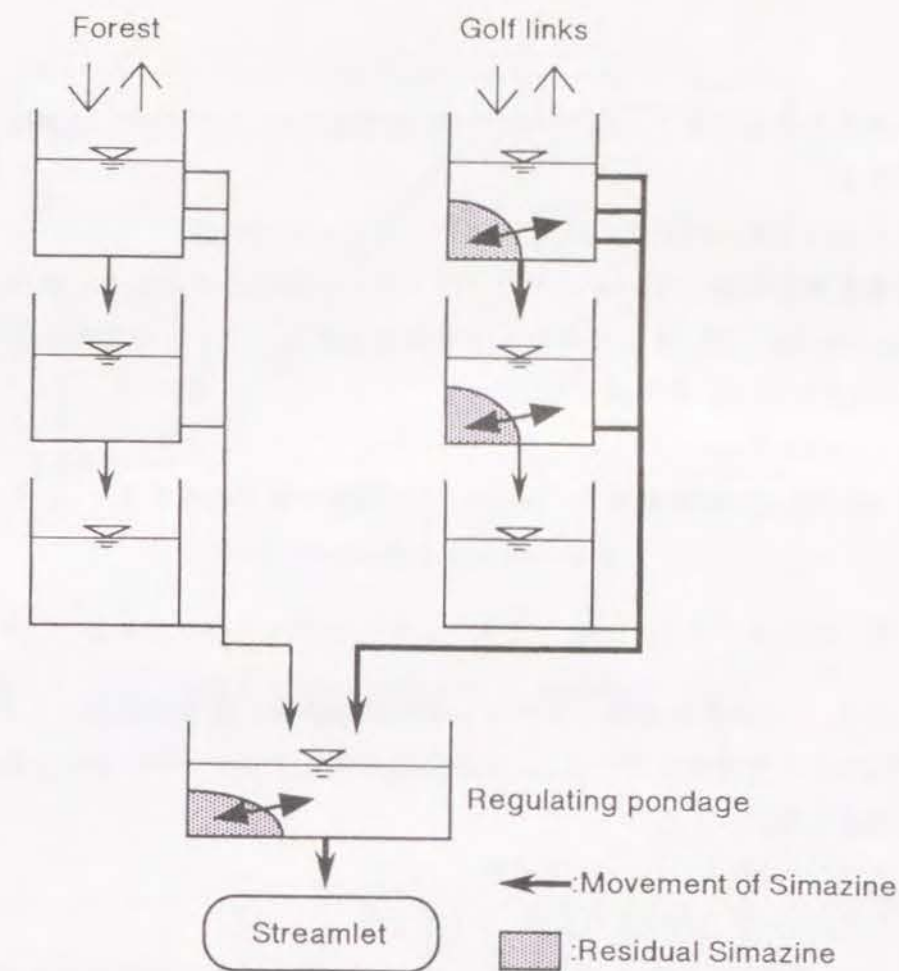


Fig. 5-3. Concept of the model for the discharging load of Simazine from golf links.

比較すると、ゴルフ場サブモデルでは80%で森林サブモデルの58%よりも大きくなった。当地を対象とした福島の水循環モデル^{7,13)}でも、表面流出高が占める比率は森林流域よりもゴルフ場流域で大きかったことが認められている。

5.2.3 ゴルフ場農業長期流出タンクモデル

短期モデルと同様にシマジン（事実上地下水成分には移動せず、タンクモデルの1段目と2段目タンクの流出水に溶解して流出する構造とした。シマジンの流出量は日単位でシミュレートすることとし、以下では本モデルを「ゴルフ場農業長期流出タンクモデル」と呼ぶことにした。

散布日を1日目とした t 日後のシマジンの表面流出量 L_{st} (kg·km⁻²) は、芝地土壌に残留しているシマジン量 R_{st} (kg·km⁻²) と、そのうち表面流出するシマジンの比率

を表す表面流出率 $f_{sL}(\%)$ から(5-20)式で表した。ここで Q_{sL} は表面流出高 ($\text{mm} \cdot \text{d}^{-1}$) である。

$$L_{sL}(t) = R_{sL}(t) \cdot f_{sL}(Q_{sL}(t)) \cdot 10^{-2} \quad \dots (5-20)$$

芝地土壤に残留しているシマジンのうち、中間流出水とともに流出する中間流出量 $L_{pL}(\text{kg} \cdot \text{km}^{-2})$ は、 R_{sL} とそのうち中間流出するシマジンの比率を表す中間流出率 $f_{pL}(\%)$ から(5-21)式で表した。

$$L_{pL}(t) = R_{sL}(t) \cdot f_{pL}(Q_{pL}(t)) \cdot 10^{-2} \quad \dots (5-21)$$

R_{sL} はシマジンの散布量 $R_0(\text{kg} \cdot \text{km}^{-2})$ と芝地土壤での残留率 r_s より(5-22)式で表した。

$$R_{sL}(t) = R_0 \cdot r_s(t) \cdot 10^{-2} - \sum_{k=1}^{t-1} L_{sL}(k), \text{ ただし } t=1 \text{ のとき } L_{sL}=0 \quad \dots (5-22)$$

ここで、 r_s は圃場実験でシマジンの土壤残留率を実測して決定した回帰係数 a_s より(5-23)式で計算した。 L_{inL} は調整池に流入するシマジン量 ($\text{kg} \cdot \text{km}^{-2}$) で、(5-24)式で表した。

$$r_s(t) = 100 \cdot t^{-a_s} \quad \dots (5-23)$$

$$L_{inL}(t) = L_{sL}(t) + L_{pL}(t) \quad \dots (5-24)$$

L_{sL} と調整池に残留しているシマジンは完全混合後に流出すると仮定し、調整池から河川に流出するシマジン量 $L_L(\text{kg} \cdot \text{km}^{-2})$ は、(5-25)式で計算した調整池のシマジン残留量 $R_{wL}(\text{kg} \cdot \text{km}^{-2})$ と流入・流出高および調整池の容量から(5-26)式で表した。

$$R_{wL}(t) = (R_{wL}(t-1) - L_L(t-1)) \cdot r_w + 10^{-2} \cdot L_{inL}(t) \quad \dots (5-25)$$

$$L_L(t) = R_{wL}(t) \cdot \frac{Q_{outL}(t)}{Q_{inL}(t) + V} \quad \dots (5-26)$$

ここで r_w は調整池のシマジン残留率(%), Q_{inL} はタンクモデルから求めた調整池への流入高 ($\text{mm} \cdot \text{d}^{-1}$), Q_{outL} は流出高 ($\text{mm} \cdot \text{d}^{-1}$), V は調整池の容量 (mm) である。調整池の水位変動は考慮しなかったため、 $Q_{inL} = Q_{outL}$ である。

5.3 パラメータの同定

5.3.1 農薬の表面流出率

芝地土壤に残留しているシマジンのうち、表面流出水とともに流出するシマジンの表面流出率を実測するために、短期モデルで設定した圃場実験の結果を基に1降雨のシマジン総表面流出量 $L_{sL}(\text{mg} \cdot \text{m}^{-2})$ と(5-27)式で計算した降雨直前のシマジン土壤残留量 R_{sL} から、(5-28)式で1降雨によるシマジン表面流出率 $f_{sL}(\%)$ を

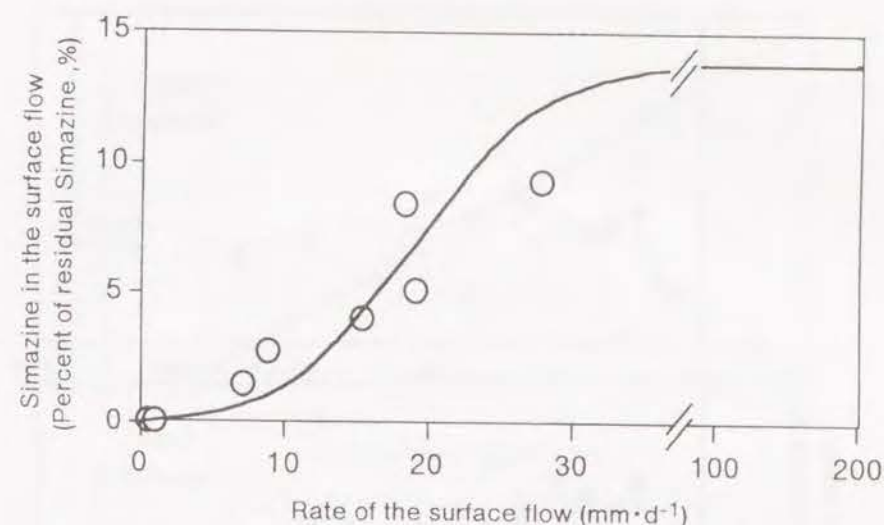


Fig. 5-4. Relationship between the rate of surface flow and Simazine in the surface flow.

計算した。

$$R_{sL}(t) = R_0 \cdot r_s(t) \cdot 10^{-2} - \sum_{k=1}^{t-1} L_{sL}(k), \text{ ただし } t=1 \text{ のとき } L_{sL}=0 \quad \dots (5-27)$$

$$f_{sL}(t) = \frac{L_{sL}(t)}{R_{sL}(t)} \cdot 10^2 \quad \dots (5-28)$$

ここで t は散布日を1日目とした散布後の日数(日), R_0 はシマジンの散布量 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$) である。Fig. 5-4に1降雨の表面流出高 $Q_{sL}(\text{mm} \cdot \text{d}^{-1})$ とシマジンの表面流出率 f_{sL} の関係をプロットした。無効降雨に近いような規模の小さい降雨では、乾燥しているサッチ層や土壤表面全体が浸潤せず、土壤に吸着しているシマジンと流出水の接触が限定されるためにシマジンの流出率は小さいと予測される。降雨規模が大きくなるとサッチ層や土壤層全体が濡れて浸潤するために、流出水が残留シマジンと十分接触してシマジンの流出率も増大する。さらに降雨規模が大きくなると流量が大きくなるため、流出水の一部は残留シマジンとの接触が不十分になると考えられる。そこでシマジンの表面流出率 f_{sL} と表面流出高 Q_{sL} の関係は、原点を通るように補正項を加えたシグモイド型曲線で表すことにした(5-29式, Fig. 5-4)。関係式の係数の決定は、上限値の初期値を予め設定しその他の係数を最小二乗法で求める計算を、年流出量の変動がほぼ実測値の長期的な変動を再現できるまで繰り返して行った。

$$f_{sL} = 12.8 / (1 + 65.0 \cdot \exp(-0.220 \cdot Q_{sL})) - 0.194 \quad \dots (5-29)$$

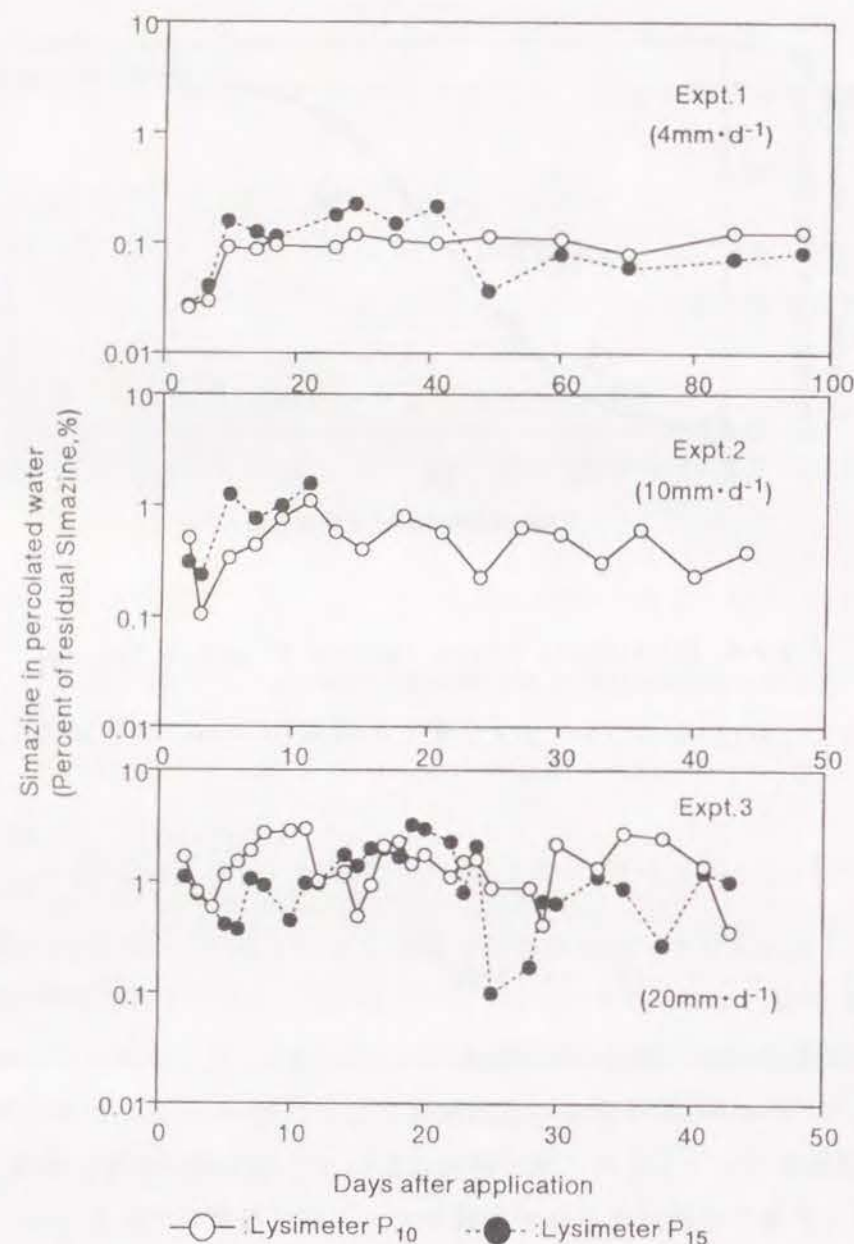


Fig. 5-5. Simazine in percolated water discharged from the lysimeters.

5.3.2 農薬の中間流出率

芝地土壌に残留しているシマジンのうち、浸透流出水とともに流出するシマジンの浸透流出率を実測するために、短期モデルで行ったライシメータ実験をさらに継続して浸透流出するシマジン量を散布後50~90日間実測した結果より、浸透流出水量と浸透流出率の関係を日単位で解析した。シマジンの浸透流出率 $f_{p,L}$ はシマジンの土壌残留量 $R_{s,L}$ と実測したシマジンの浸透流出量 $L_{p,L}$ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$)より(5-30)式、

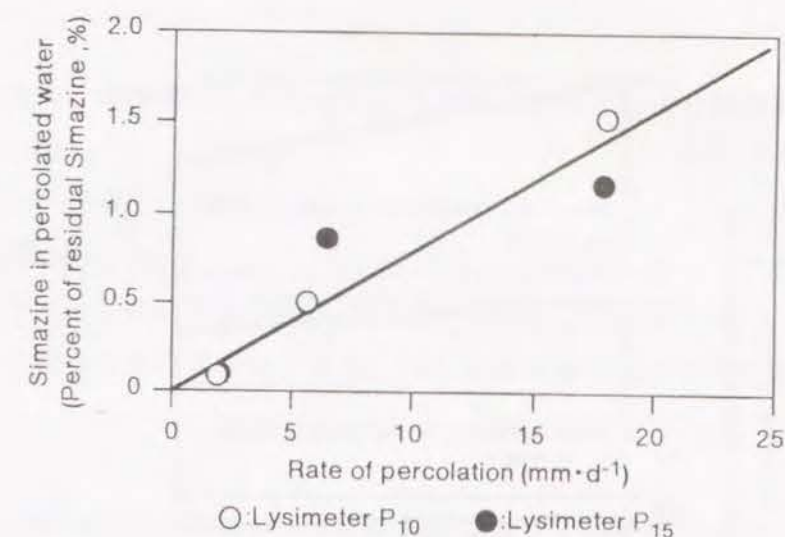


Fig. 5-6. Relationship between the rate of percolation and Simazine in percolated water.

(5-31)式で計算した。

$$R_{s,L}(t) = R_{s,e} \cdot r_s(t) \cdot 10^{-2} - \sum_{k=1}^{t-1} L_{p,L}(k), \text{ ただし } t=1 \text{ のとき } L_{p,L}=0 \quad \dots(5-30)$$

$$f_{p,L}(t) = \frac{L_{p,L}(t)}{R_{s,L}(t)} \cdot 10^2 \quad \dots(5-31)$$

Fig. 5-5に経時的なシマジンの浸透流出率の変化を示した。浸透流出率はいずれの実験でもかなり変動したが一定の経時的な変化は示さなかったので、土壌残留量が変動しても浸透流出率の経時の変化はないと仮定することにした。

シマジンの中間流出率は直接実測することができないので、モデルではライシメータで実測したシマジンの浸透流出率を中間流出率 $f_{p,L}$ 、浸透流出高を中間流出高 $Q_{p,L}$ として用いることにした。Fig. 5-6に各実験ごとの全期間のシマジンの日平均中間流出率と日平均中間流出高をプロットした。Fig. 5-6から土層10と15cmのライシメータの間にはシマジンの流出率に明確な差はなかったため、それらの関係を一括して直線回帰で表すことにした(5-32式)。

$$f_{p,L} = 0.0783 \cdot Q_{p,L} \quad \dots(5-32)$$

5.3.3 池水中のシマジン残留率

シマジンの調整池滞留中における残留率を同定するために以下のモデル実験を行った。10L容ビーカーにDゴルフ場の調整池で採水した池水10Lを入れ、一定濃度

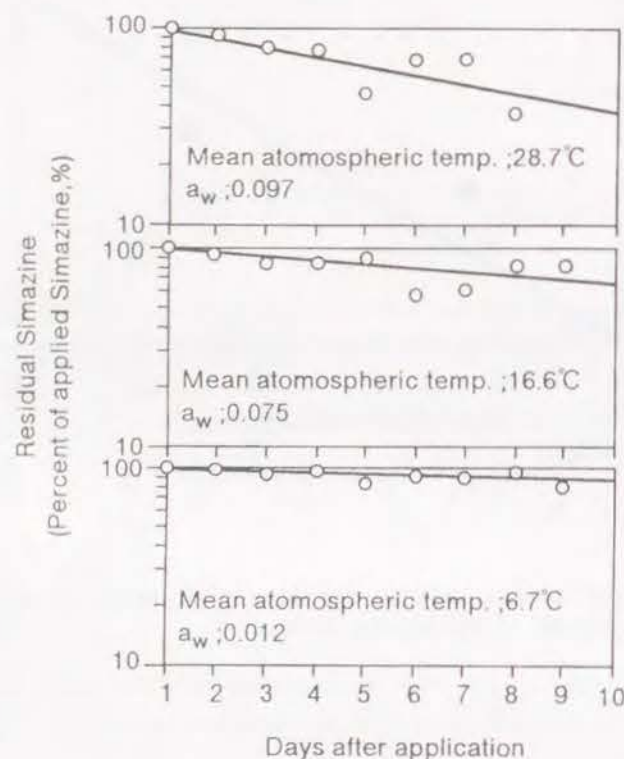


Fig. 5-7. Relationship between the Simazine residued in water and the days after application.

($100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)になるようにメタノールに溶解したシマジンに混合した。ビーカーは側面に直射日光が当たらないように上を詰めたコンテナに埋設し、雨の影響を防ぐためにガラス室内に静置した。添加した翌日から毎日500mLを採水して水中のシマジン濃度を分析した。なお容量(10L)を一定に保つために、蒸発と採水による池水の減少分は採水前後に同じガラス室内に静置した池水を加えて補充した。実験は1994年8月19日、10月28日、1995年1月24日からそれぞれ約1週間行った。実験期間中の平均気温は28.7、16.6、6.7°Cであった。シマジンに混合してt日後の池水中の残留率 $r_w(\%)$ を、シマジンに混合した直後のシマジン量 R_{w0} と実測濃度からサンプリング量を補正して計算したシマジン残留量 R_{wt} から次式で計算した。

$$r_w(t) = \frac{R_{wt}(t)}{R_{w0}} \cdot 10^2 \quad \dots (5-33)$$

r_w の経時的な変化をFig. 5-7に示した。シマジンの減少速度は気温が高いほど大きかった。これは気温が高いとシマジンの消失に及ぼす揮散や光分解、微生物分解などの影響が大きいと推測された。そこでばらつきはやや大きい、各実験ご

とに最小二乗法で直線回帰してシマジン残留率 $r_w(\%)$ と経過日数の関係を表すことにした(5-34式)。

$$r_w(t) = \exp(-a_w \cdot t) \quad \dots (5-34)$$

ここで a_w は回帰式の係数である。Fig. 5-7から a_w は気温によって大きく異なったので、モデルでは各実験の平均気温の中間値を基準として気温が23°C以上の場合は高温期、12°C~23°C未満の場合は中温期、12°C未満の場合は低温期の係数を用いることにした。

5.4 ゴルフ場農業長期流出タンクモデルによるシミュレーション

モデルに用いたパラメータのうち、水中残留率の回帰係数の傾きは気温によって異なったので、調査流域の月平均気温を参考にして1年を7、8月の高温期、4~6、9、10月の中温期、11~3月の低温期に分けた。土壌残留率の回帰係数の傾きも気温により異なったので、4~10月の中・高温期と11~3月の低温期に分けた。調整池の平均水深は短期モデル同様、1mとした。池水の平均滞留時間は調整池の容量V(23.5mm)と年流出量(Table 5-2)より約7日間と計算された。

Fig. 5-8に1989年4月から2年間、1週間に1回の頻度で定期的に調査したシマジンの実測日流出量とゴルフ場農業長期流出タンクモデルで計算したシマジンの日流出量の変動を示した。ただし農業使用リストには、Dゴルフ場全体の散布について記録されていたのみであったので、そのデータを基に調査流域のシマジンの使用量、使用時期を次のように割り振った。ゴルフ場全体の約1/2を占める調査流域のほぼ中央にはクラブハウスと資材庫があるので、クラブハウスの近傍のコースから農業が散布されるとすると、散布の順序は調査流域、次いでその他のコースに単純化できると考えられる。1年目の春季は6回散布されており、前半3回(4月10日から27日)と後半3回(4月28日~5月6日)の散布量はほぼ同じであったが、Fig. 5-8の実測流出量の変動をみると流出量が顕著に上昇したのは前半3回の散布後のみであった。これらのことから前半3回は調査流域に散布され、後半3回は対象流域外のゴルフコースに散布されたと仮定した。以降も同様に、秋季は8回の散布のうち前半4回(10月19~21日、散布量は1年目秋季の55%)、2年間の春季は14回の散布のうち前半7回(5月7~18日、散布量は2年目春季の45%)、秋季は3回の散布のうち前半2回(11月15、16日、散布量は2年目秋季の52%)にいずれも調査流域へ散布されたと仮定した。

シミュレーションによるシマジンの日流出量は、短期的には降雨に対応して鋭い

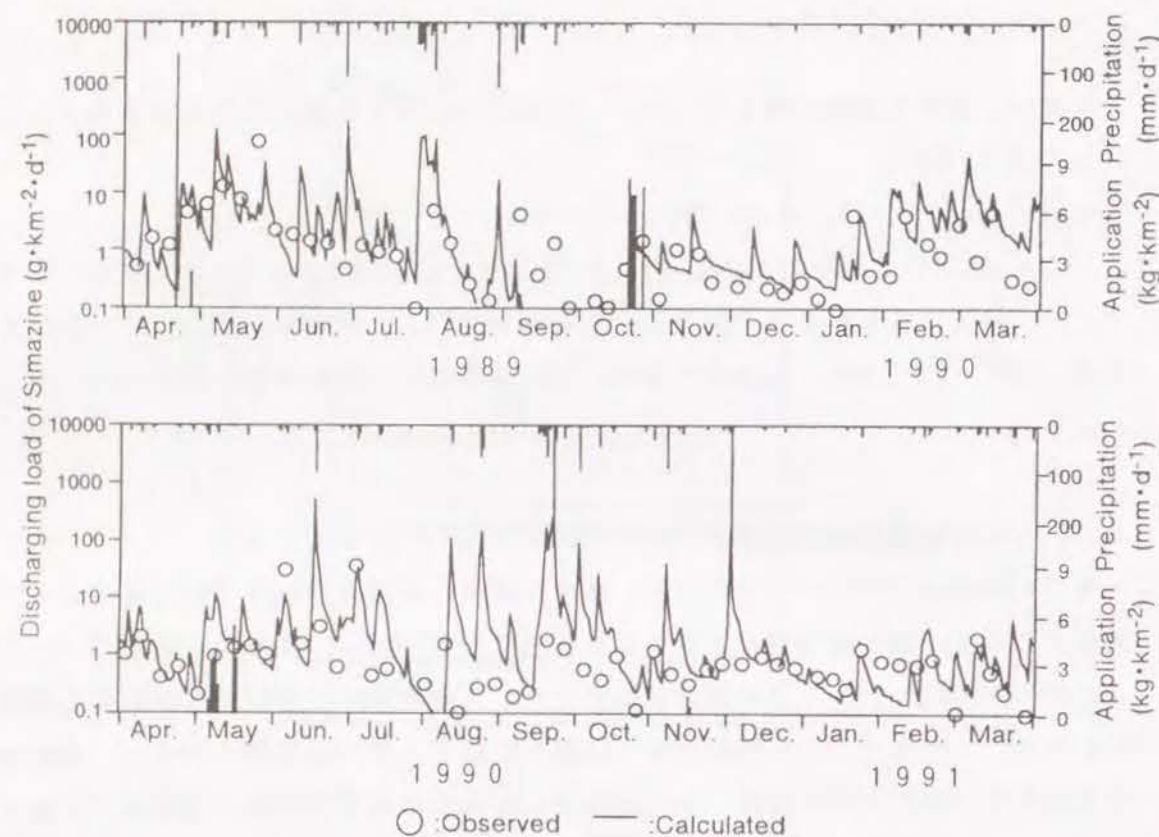


Fig. 5-8. Observed and calculated discharging loads of Simazine.

ピークになったのち徐々に降雨前のレベルに戻った。長期的には散布時期に流出量レベルが上昇し、散布後は徐々に減少した。1年目について長期的な変動の特徴を見ると、9月中旬から秋季の散布時期直前までシマジンがほとんど流出しなくなった。これは、春季に散布されたシマジンの土壌残留量がほとんどなくなったためである。この時期の実測流出量は多少の変動が認められるが、非常に少量であった。秋季の散布後、冬季（1月中旬から3月）には流出量のレベルが上昇した。この時期は土壌や水中での分解速度に対応するパラメータが小さいためにシマジンの残留量が相対的に多かったことと、降雨が連続したため降雨後の流出量漸減時と次の降雨時ピークと重なったことによると推定された。

2年目は、秋季の散布前にシマジンがほとんど流出しなくなることはなかった。春季の散布量が1年目よりも約1.5倍多く、散布時期が約1カ月遅かったため残留量が多かったためである。秋季の散布量は1年目の1/15以下であったが、少雨により流出機会が相対的に少なかったために土壌残留量の減少が小さく、シマジンは翌年

の3月まで流出した。

5.5 考察

対象流域の流出高を森林サブモデルとゴルフ場サブモデルの並列モデルで表し、芝地土壌における農薬の残留率、表面流出率、中間流出率および池水中の農薬の残留率をパラメータとするゴルフ場農薬長期流出タンクモデルを構築した。本モデルでDゴルフ場からのシマジンの流出量をシミュレートした結果(Fig. 5-8)をみると、無降雨日は実測値とよく一致しているが、降雨日は実測値との乖離が大きい場合があることがわかる。降雨時にはシマジン流出量が1日のうちでも時刻によって大きく変動し、流量ピーク時には降雨前の数倍から数百倍にもなることがある(2.5, 4.0, 4.1)。従って採水時の瞬時の流出量を、単純に時間単位を換算して日流出量とした実測流出量は、偶然定期調査を降雨直前に行った場合は過小評価になり、逆にたまたま流量ピーク時に実測した場合は過大評価になると考えられる。これに対してシミュレーションモデルの計算値はシマジンの表面流出量、中間流出量を、圃場実験により求めた日積算流出高と日積算流出量の関係より計算している。従って計算値は正味の1日の総流出量であり、実測値の日流出量とは質的に異なるためである。一方、無降雨日は流量、流出濃度とも安定していることが多く、時刻による変動は小さいと考えられる。そこで、計算値の精度を検証するために無降雨日の定期調査のみをピックアップして実測値との相関分析を行った(Fig. 5-9)。その結果、回帰式の傾きはほぼ1であった。相関係数(r)は0.72でやや小さかったが、計算値と推定値はオーダー内で一致しており、また規制値がすでに設定されているにもかかわらずシミュレーションモデルがほとんど報告されていない現状を考慮すると、暫定的には十分満足できる結果であった。

シマジンの流出経路をシミュレーションの結果から見ると、総流出量のうち1年目は91%、2年目は96%を表面流出が占めた。これは主としてシマジンの流出率は表面流出が中間流出よりも1オーダー以上大きく、さらに流出水量は表面流出が中間流出+基底流出よりも約4倍も多い(Table 5-2)ことによる。このことは、シマジンのようにサッチ層や表層土壌に強く吸着されて下層土壌へ移行しにくい農薬の流出は、大部分を降雨による表面流出が占めることを示している。そこで、本モデルを用いたシミュレーションで1降雨による流出量が年流出量に占める比率を検討した。その結果、散布期間中や散布直後でシマジンの土壌残留量が多い時期の降雨、例えば1年目の5月7日の降雨は降水量がわずか28mmであったが、流出量は年流出

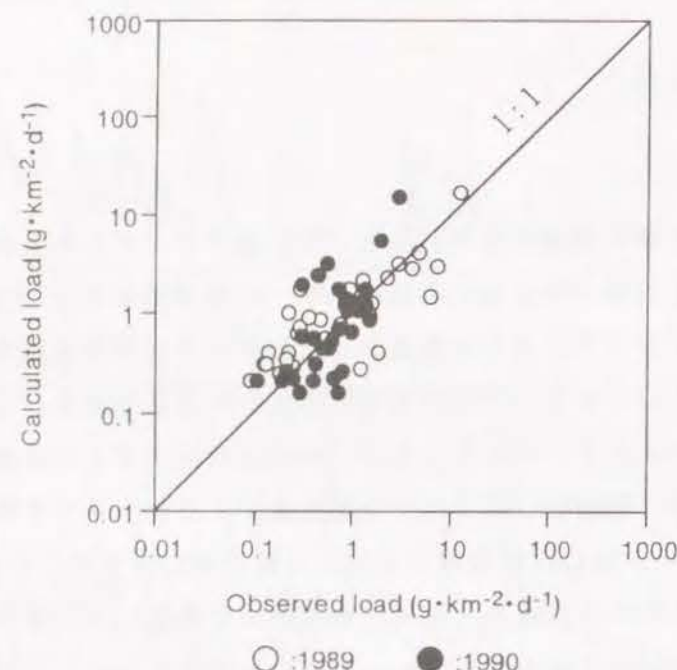


Fig. 5-9. Comparison of observed and calculated loads of Simazine.

量の7%にも達した。一方、散布後約2カ月が経過して土壌残留量が低下したと考えられる時期の110mmの降雨（1年目、6月28日）では年流出量の約10%が、散布後約3.5カ月が経過した245mmの降雨（2年目、9月19日）では年流出量の約6%が流出したと推定された。すなわち散布直後の降雨時は当然であるが、散布から相当期間経過しても降水量が100mmを超えるような大雨時には重大な流出があることが示された。

モデルで計算した年流出量とシマジンの年散布量（Dゴルフ場全域の散布データを調査流域へ割り振った散布量）からシマジンの流出率を検討すると、1年目は4.5%、2年目は12.8%になった（Table 5-3）。2年目の流出率が1年目の約3倍になったのは、散布1カ月後の6月中旬と前述した9月中旬の大雨による流出量が大きく寄与したためであった。これらの流出率を、従来のような実測データから単純平均法（採水した瞬時の流出量の平均値を、期間率1年として計算）で求めた流出量から計算した流出率と比較すると、Table 5-3に示したように1年目は1.6倍、2年目は3.5倍も大きかった。これは前記した大雨時が定期調査日から外れたことが主な原因と考えられる。さらに、降雨は夕方以降に降り始めることが多いため、定期調査が降雨による流出量の増加前に行われる確率が高くなることも原因の一つになっ

Table 5-3. Yearly loadings, loading rates and the maximum daily loadings of Simazine.

Year	Application① (kg·km ⁻² ·y ⁻¹)	Loadings ② (kg·km ⁻² ·y ⁻¹)		Loading rates ②/① (%)		Maximum daily Loading (kg·km ⁻² ·d ⁻¹)
		observed	calculated	observed	calculated	
1989	42.5	1.18	1.90	2.8	4.5	0.185
1990	20.3	0.754	2.60	3.7	12.8	0.487

Table 5-4. Effects of changing parameters on the yearly loading, the loading rate and the maximum daily loading of Simazine.

Parameter	Condition	Yearly loading (kg·km ⁻² ·y ⁻¹)	Loading rate* (%)	Max. daily Loading (kg·km ⁻² ·d ⁻¹)
Observed condition		1.90	4.5	0.185
Amount of application	x 0.5	1.11	5.2	0.105
Area occupied by regulating pondage	10 %	1.10	2.6	0.107
Degradation rate in regulating pondage	x 2	1.65	3.9	0.179
Hydrological condition	1990** (2056)***	3.37	7.9	0.629
	1991 (1689)	2.51	5.9	0.463
	1992 (1719)	1.72	4.1	0.118
	1993 (1608)	2.17	5.1	0.223
	1994 (1275)	1.18	2.8	0.173

* (Yearly loading)/(Yearly amount of application)

** Year *** mm·y⁻¹

ていると考えられる。以上のように、年間にわたって降雨流出を評価するためにはモデルによる推定以外に方法がないので、モデルによる流出率は実際のシマジンの流出をよりよく反映していると考えられる。

次に、ゴルフ場農薬長期流出モデルの種々のパラメータがシマジンの流出量、流出率に及ぼす影響を検討した。まず春と秋にシマジンがほぼ同量散布された1年目について、散布時期、散布回数、降雨などの条件を同一にして、散布量のみを1/2にした場合の年流出量を計算すると、年流出量は42%削減されると推定された。次いで散布と降雨のタイミング、降雨頻度がシマジンの流出に及ぼす影響を検討するために、シマジンの散布量、散布日は1989年と同一と仮定して水文条件の異なる1990年から1994年の降水量データを用いて、各年ごとのシマジンの流出を計算した（Table 5-4）。ただし農薬散布は一般に降雨日を避けて行われるので、散布当日が降雨日の場合は散布日を1日繰り下げた。シミュレーションの結果、シマジン流出率は年

降水量が多くなると大きくなる傾向にあった。シマジン流出率の最大年と最小年の差は2.8倍で、これは年降水量の差1.6倍よりも大きかった。降水量がほぼ同じであった1991、1992年と比較すると、1991年は散布直後の降雨頻度が高くかつ散布数カ月後に大雨があったので、流出率は1992年より約1.4倍大きくなった。結局、農薬の流出は散布直後の降雨は当然であるが、それ以外の時期でも大雨の有無に強く影響されることが再確認された。

ゴルフ場の2.4%の面積を占める調整池では、1年間に流入したシマジンの約1/4が分解されると推定された。そこで、シマジン流出に対する調整池の効果を検討した。調整池の容量は下流の排水河川の疎通能力によって設計され、面積比率は数%~10%の範囲にあるゴルフ場が多い。そこで調整池の面積比率を現状の2.4%から10%にしてシマジンの流出量を検討すると、年流出量は42%削減されると推定された。つぎに調整池におけるシマジンの分解率が流出量に与える影響を検討した。分解率のパラメータを求めるビーカー実験では、池水のみを用いて底泥や植物がシマジン分解に及ぼす寄与は特に考慮しなかった。分解率をより大きくできる可能性がある。そこで分解率を2倍に仮定して計算すると、シマジンの流出量は現状よりもさらに13%減少すると推定された。

一般に農薬流出量は、使用量の抑制、流出の抑制によって削減することができる。使用量を抑制する方法として、雑草や病害虫の特定による最適な農薬の選択、発生時期や発生箇所に対応したスポット散布などが指導されている。一方、流出を抑制する方法としては降雨が予想される日に散布しないことが指導されている程度である。本モデルによるシミュレーションの結果、散布からかなり時間が経過してシマジンの土壌残留量が少ない時期でも大雨時の流出は無視することができないこと、降雨時のシマジン流出量の大部分は表面流出によって占められることが推測された。従ってシマジンの流出を抑制するためには、表面流出水の対策を重視することが必要であると考えられる。そこで、表面流出水がいったん流入する調整池の効果を検討した結果、調整池の数や容量を増やして大雨時でも調整池における滞留時間を長くすることがシマジンの流出削減に有効であると考えられる。さらに調整池に水生植物などを植栽し、生物相を豊富にすることによって分解を向上させることができれば、農薬流出を削減できるだけでなく環境保全上からもより有効な手段になると考えられる。

第6章 結論

農薬は農産物の生産性向上や品質管理、労働力の軽減に必要な資材として多大に貢献している。しかしその一方で、いったん環境へ流出した農薬が目的以外の生物に作用して生態系に影響を及ぼしたり、農薬に汚染された大気、水、農作物の摂取や生物濃縮による食品からの摂取によって人間が直接影響を受けるのではないかという危惧から、農薬の環境汚染問題が生じた。これまで一部の農薬を含む発ガン性物質あるいは発ガン性の疑いがある化学物質は暴露量がどれだけ微量であっても、細胞のガン化は不可逆反応であるので安全な閾値は存在しないとする考え方が取られてきた。しかし、現実の生活環境の中では発ガン性物質の暴露を完全になくすることは不可能である。そこで現在では、リスクアセスメントにより実質的に安全とみなしうる量によって安全性が評価されている。リスクアセスメントによる評価方法は、大きく分けると化学物質の暴露量の推定とその暴露量が人間の健康に与える影響の2部から成り立っている。飲料水経路で人間が残留農薬を摂取する可能性がある汚染源のうち、ゴルフ場使用農薬は1980年後半以降大きな社会問題となり、すでに排水指針が設定され、水道水基準にもそれらに主眼をおいた項目が盛り込まれている。しかし実際にゴルフ場から流出する農薬の濃度、流出量を綿密に調査し、さらにシミュレーションモデルによってそれらを予測した研究例はこれまでほとんど報告されていない。このような現状を考慮し、本論文ではゴルフ場で使用された農薬による河川水質の汚染に関する研究を取りまとめ、ゴルフ場流出農薬の飲料水経路による暴露量の予測や、すでに設定されている規制値に対する評価に必要な不可欠なデータを提供することを目的とした。以下に本論文で得られた結論を要約した。

第2章では、Dゴルフ場を貫流する河川の農薬濃度と流出水量を1989年4月から1991年3月の2年間、1週間に1回の頻度で定期的にモニタリングし、さらに降雨時に精密な流出調査を1年目は3回、2年目は2回行ってゴルフ場で使用された農薬の流出機構と流出率を解析した。分析した15種の農薬のうち、シマジン、オキサジアゾン、ダイアジノン、フェニトロチオン、アトラジンが検出された。このうちアトラジンは使用記録に記載されていなかった。フェニチオンは使用記録はあったが、検出されなかった。シマジンとダイアジノンは使用後も6カ月以上検出されたが、オキサジアゾン、フェニトロチオンは1~3週間後に定量限界以下になった。これらの農薬の検出濃度を1年目と2年目で平均した年平均検出濃度は、シマジン

は0.92, $1.65 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, アトラジンは0.27, $0.08 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, オキサジアゾン 0.60 , $0.57 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, ダイアジノンは0.04, $0.02 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, フェニトロチオンは0.00, $0.42 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ であった。定期調査の結果から計算した流出量とゴルフ場の使用リストからシマジン, オキサジアゾン, ダイアジノン, フェニトロチオン, フェンチオンの流出率を計算すると, 1年目はそれぞれ3.1, 2.1, 0.9, 0, 0%, 2年目はシマジン3.7%, フェニトロチオン0.18%であった。農薬の使用直後に行った降雨時の精密調査では, 流量ピーク時にシマジン, フェニトロチオンの濃度は降雨前の40~60倍以上に達し, 直接流出とともに流出しやすい農薬であることがわかった。一方, オキサジアゾンの濃度上昇は5倍程度で, 比較的直接流出とともに流出しにくい農薬であった。なおシマジン, オキサジアゾン, フェニトロチオンについて降雨時の流出形態を分析したところ, いずれも80%以上が溶存態で吸着態は少なかった。一方上流の森林から流出する渓流水からは, ゴルフ場流出水中に検出された5種の農薬は検出されなかった。また15種の農薬のうち主に水田・畑で利用される9種類の農薬はゴルフ場流出水, 森林流出水のいずれからも検出されなかった。

第3章では, 本研究で対象としたゴルフ場上流に隣接する森林流出水について, 水質汚濁物質の濃度とその流出特性を解析した。森林流出水の水質・流量の測定は約4年間, 1週間に1回の頻度で測定した。水量加重平均水質と化学形態別組成は, TNが $0.528\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$, DON, PN それぞれ0.6, 75, 3.8, 9.7, 11%), TPが $0.0121\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\text{PO}_4\text{-P}$, DOP, PPそれぞれ29, 15, 56%), TCOD_{Mn} が $1.8\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (DCOD_{Mn} , PCOD_{Mn} それぞれ67, 33%)であった。水量加重平均水質から計算した流出物質の構成比は, 重量比では $\text{TCOD}_{\text{Mn}}:\text{TN}:\text{TP}=150:44:1$, 元素比では $\text{N}:\text{P}=97:1$ であった。長期的な変動として, $\text{NO}_3\text{-N}$ とTNは冬期に濃度が低下し, 春~秋期にいくつかの濃度ピークを形成した。TP, TCOD_{Mn} は春から徐々に上昇し, 秋から冬に低下した。200mmをこえるような大雨は, その後の降雨による粒子態成分の流出濃度を低くし, TN/TP比, $\text{TCOD}_{\text{Mn}}/\text{TP}$ 比の変動を少なくとも1年間は小さくした。算術平均水質, 基底流水質, 水量加重平均水質の年平均値の3年間の変動幅(最大値/最小値)は, TNがそれぞれ1.18, 1.48, 1.32倍, TPがそれぞれ1.22, 1.62, 1.96倍, TCOD_{Mn} がそれぞれ1.36, 1.83, 1.78倍もあった。年平均水質は, 基底流平均水質, 算術平均水質, 水量加重平均水質の順に高くなり, 3年平均では基底流水質に対してTNではそれぞれ1.53, 2.07倍, TPではそれぞれ1.70, 2.63倍, TCOD_{Mn} ではそれぞれ1.44, 2.00倍も高くなった。

第4章では, 降雨時にゴルフ場から流出する農薬の流出量を1時間単位でシミュ

レートするゴルフ場降雨時農薬流出モデルを検討した。モデルは, 流出水量と農薬の動態を解析する2部で構成した。流出水量の解析は1段目タンクを表面流出, 2段目タンクを中間流出に想定した2段直列タンクモデルを用いて行った。タンクモデルはゴルフ場と上流の森林流域それぞれについてサブモデルを作成し, 流出水は全量がゴルフ場内の調整池に流入後, 流出する構造とした。ゴルフ場流域末端における流出高はゴルフ場および森林サブモデルの並列モデルとした。タンクモデルのパラメータは, 5回の降雨時実測データを基に試行錯誤により決定した。農薬はタンクモデル内の水に溶解して流出する構造とし, 農薬の動態の解析は農薬の土壌残留率と土壌からの流出率について行った。農薬の土壌残留率は散布量と散布後の経過日数および平均気温から, 芝地土壌の残留農薬に対する表面流出率と中間流出率は, それぞれ表面流出高と中間流出高から計算した。各関係式の係数は, 圃場実験による実測データから決定した。表面流出水や中間流出水とともに調整池に流入したシマジンは, 調整池を短絡して流出する成分と池水と完全混合後流出する成分に分け, 河川への流出量をシミュレートした。農薬は, 国内で広く用いられている除草剤のひとつであるシマジンを対象とした。1991年5月22~24日の降水量が36.5mmの降雨時について, モデルでシミュレートした1時間ごとのシマジン流出量は実測値とよく一致した。モデルによる計算の結果, 流出の大部分は表面流出が占め, 用いたパラメータのうち散布量, 降雨強度, 調整池の容量はシマジン流出量に大きく影響した。これらのことからシマジンの流出を抑制するためには, 散布直後に大雨が予想されないことを見計らって散布することの重要性を確認したとともに, 散布量を抑えること, 中間流出の比率を大きくすること, 調整池の滞留時間を大きくすること, 流入水と池水の混合率を大きくすることが有効な対策になると考えられた。

第5章では, ゴルフ場から流出する農薬の流出量を日単位で1年間シミュレートするゴルフ場長期農薬流出モデルを検討した。モデルは短期モデル同様, 流出水と農薬の動態を解析する2部で構成した。流出水量の解析は1段目タンクを表面流出, 2段目タンクを中間流出, 3段目を地下水流出に想定した3段直列タンクモデルを用いて行った。タンクモデルのパラメータは, 年間日流出量の実測データを基に試行錯誤により決定した。解析は除草剤シマジンを対象として行い, タンクモデルの1段目および2段目の水に溶解して流出する構造とした。農薬の動態の解析は短期モデルに対してさらに調整池における残留率のパラメータを加えて行った。表面流出率, 中間流出率の関係式の係数は, 圃場実験の結果を日単位で再解析して決定した。調整池における残留率は, ビーカー実験による実測から日数と平均気温を係数

とする関係式で表した。表面流出や中間流出によって調整池に流入したシマジンは、調整池で完全混合後に河川へ流出すると仮定した。シミュレーションモデルで2年間のシマジン流出量を計算した結果は実測値とよく一致した。モデルによる計算より、降雨時のシマジン流出量は大部分が表面流出で占められることが推定された。モデルのパラメータの変動がシマジン流出に及ぼす影響を検討した結果、調整池の容量の増加はシマジン流出量の削減に有効であった。6年間の降水量データを用いて計算するとシマジンの年流出率は2.8~7.9%の間で変動し、シマジンの流出は散布からかなり時間が経過してシマジンの土壌残留量が少ない時期でも大雨時の流出は無視することができないことが明らかになった。これらのことから、散布量の削減、散布後の気象条件に対する配慮、調整池の滞留時間の増加が長期的な流出削減にも有効であると考えられた。さらに、調整池でのシマジン分解率を植栽などにより生物相を豊かにすることで向上させることができれば、農薬流出削減だけではなく環境保全上からもより有効な手段になると考えられた。

今後、さらに物理モデルや生態モデルを核とした農薬の流出機構を表現し、より詳細で汎用性のあるモデルを構築する必要がある。そのためには水溶解度や水-オクタノール分配係数、蒸気圧などの農薬の物性と流出特性の関係を明らかにしてモデルに用いたパラメータが容易に決定できるようにするとともに、農薬の使用方法、散布地のシバや土壌の性質、調整池での滞留時間や植生による農薬の分解率の差などもパラメータとして組み込むことが必要であろう。しかし、ゴルフ場流出水中の農薬濃度の規制値が設定され、それに対する対策や安全性の評価をリスクアセスメントなどの手法によって早急に立てる必要がある現状を考慮すれば、当面は本研究で構築したゴルフ場農薬流出モデルは十分有効なモデルであると考えられる。

引用文献

1. 農薬要覧, 日本植物防疫協会編(1992)
2. 金沢 純, 農薬と水質, 水質汚濁研究, **14**, 69(1991)
3. 後藤真康, 農薬の環境影響, 水質汚濁研究, **14**(2), 70-74(1991)
4. 内山巖雄, 環境化学物質のリスクアセスメントの現状と課題, 水環境学会誌, **17**(4), 210-216(1994)
5. Chou, S. S., Eto, M., Effects of paddy water and soil photosensitizers on the photolysis of the fungicide isoprothiolane, J. Environ. Sci. Health, **15**(2), 135-146(1980)
6. 中南 元・石田紀郎・國松孝男・鶴山 茂, ジフェニル・エーテル系除草剤による琵琶湖・淀川水系, 筑後川および有明海周辺などの水系の汚染, 生態化学, **8**(1), 3-11(1985)
7. 山田忠男, 水田除草剤の環境中における動態, 雑草研究, **30**, 1-20(1985)
8. 飯塚宏栄・岩撫才次郎, 水田除草剤の河川水への流出, 用水と排水, **24**(6), 13-19(1982)
9. 山田忠男, 除草剤の土壌残留と作物への影響, 生態化学, **4**(2), 47-56(1981)
10. 飯塚昭三, 除草剤の土壌および植物体における分解, 代謝, 行動に関する研究, 日本農薬学会誌, **9**, 33-38(1984)
11. 堀 克也・中路正紹, 熊本県内水圏における農薬汚染, 生態化学, **5**(2), 3-13(1982)
12. 塚本烈史・浅香四郎, 有機リン殺虫剤プロパホスの水系における消長, 生態化学, **6**(2), 17-22(1983)
13. 山谷正治・水野要蔵, 空中散布された農薬の水系における消長, 生態化学, **4**(3), 37-44(1981)
14. 御厨初子・宮原和夫, 佐賀県における水田地帯のクリーク水の農薬による汚染, 生態化学, **6**(2), 23-33(1983)
15. 平松権治・古谷扶美枝・柳 良寶・岡日出生・田坂美和子, 松くい虫防除のために空中散布されたMEPの自然環境における動態, 日本農薬学会誌, **15**, 23-30(1990)
16. 西尾健, 沿岸漁業からみた農薬の問題点, 生態化学, **1**(3), 3-20(1978)
17. 沼辺明博・井上隆信・海老瀬潜一, 田園地河川における水稻移植後の農薬流出量の評価, 水環境学会誌, **15**(10), 662-671(1992)
18. 飯塚宏栄・腰岡政二・木方展治・吉原貴二, 水田施用農薬の水質汚染, 人間と環境, **11**(1), 21-32(1985)
19. 渡辺貞夫・渡辺重信・伊藤和敏, モデル水田における除草剤クロメトキシニルおよびベンチオカルブの水系への流出と土壌中での消長, 日本農薬学会誌, **10**, 529-533(1985)
20. 渡辺貞夫・渡辺重信・伊藤和敏, モデル水田における除草剤(CNP, モリネート, シメトリン)の水系への流出と土壌中での消長, 日本農薬学会誌, **9**, 33-38(1984)

21. 半川義行, 田面水および河川水におけるモリネートの消長, 日本農薬学会誌, **10**, 107-112(1985)
22. 佐藤誠, リゾート列島, 岩波新書, 228(1990)
23. 國松孝男・須戸幹, ゴルフ場による水質汚染とその対策, 用水と排水, **32**(11), 880-888(1990)
24. 通商産業大臣官房調査統計部, 特定サービス産業実態調査報告書ゴルフ場編(1995)
25. 國松孝男・須戸幹, ゴルフ場の環境問題ー農薬・汚濁物質による汚染を中心としてー, 滋賀県琵琶湖研究所所報, **8**, 84-95(1990)
26. 國松孝男・須戸幹・武田育郎, 農林地からの窒素, リン負荷, 水, **32**(4), 18-26(1990)
27. 角田三郎, ゴルフ場の芝生管理(Ⅲ), 芝草研究, **19**(1), 95, (1990)
28. 谷利一, 芝草管理と農薬, 芝草研究, **18**(2), 153, (1990)
29. 伏脇裕一・浦野紘平, ゴルフ場農薬による環境汚染の現状と今後の動向, 用水と排水, **35**(9), 805-817(1993)
30. 神奈川県環境部, ゴルフ場農薬使用状況などについて(1990)
31. 荒川流域水道水源保全研究会, 甲府市荒川流域における水道水源保全に関する調査報告書(1990)
32. 寺沢潤一・月岡 忠・宮島 勲・武田洋一, 長野県におけるゴルフ場の使用実態, 長野県公衆衛生公害研究所報告, **14**, 13-20(1991)
33. 環境庁水質保全局長通達, ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針について(1990)
34. 國松孝男・村岡浩爾編著, 河川汚濁のモデル解析, 技報堂出版(1989)
35. 國松孝男・羅 栄・須戸 幹・武田育郎, 非作付期間の田からの水質汚濁物質の表面流出, 農土論集, **170**, 45-54(1994)
36. 武田育郎・國松孝男・小林慎太郎・丸山利輔, 降雨時における水田群からの汚濁負荷流出ー水田群からの汚濁負荷流出に関する研究(Ⅰ)ー, 農土論集, **147**, 79-85(1990)
37. R. D. Wauchope(1978)The pesticide content of surface water draining from agricultural fields:A review. J. of Environmental Quality, **7**(4), 459-472
38. 丸 論, 千葉県内河川の農薬モニタリング, 生態化学, **8**(3), 3-11(1985)
39. 丸 論, 水田ライシメーターからの農薬の流出と水溶解度の関係, 日本農薬学会誌, **15**, 385-394(1990)
40. M. Sudo and T. Kunimatsu:Character-istics of Pesticides Runoff from Golf Links, Wat. Sci. Tech. **25**(11), 85-92(1992)
41. 須戸 幹・國松孝男, ゴルフ場からの農薬の流出ーD ゴルフ場からの農薬の流出濃度, 流出率と流出特性ー, 環境科学会誌, **8**(3), 261-274(1995)
42. 石黒靖尚・大野健治・北森成治, ゴルフ場の農薬による水質汚染調査(Ⅰ)全国公害研究会誌, **15**(4), 145-148(1990)
43. 寺沢潤一・月岡忠・宮島勲・武田洋一, 長野県衛生公害研究所報告, **14**, 13-20(1991)
44. 沼辺明博, ゴルフ場散布農薬の流出(雪腐病予防殺菌剤の流出), 国立環境研究所報告, **133**, 31-43(1994)
45. 伏脇裕一・浦野紘平, ゴルフ場農薬による環境汚染の現状と今後の動向, 用水と排水, **35**(9), 805-817(1993)
46. 家合浩明・鈴木典子・村山等・土田由里子・岩浪春輝, 新潟県衛生公害研究所年報, **7**, 119-123(1991)
47. 堀 秀郎・清水靖男・加藤充哉・塚林 裕・矢田峯子・橋場久雄・石田喜朗, 芝地散布農薬の降雨時流出について, 石川県衛生公害研究所年報, **28**, 251-261(1991)
48. 堀 秀郎・加藤充哉・塚林 裕, ゴルフ場からの降雨時農薬流出, 国立環境研究所報告, **133**, 17-30(1994)
49. 山口之彦・福嶋実・藤田忠雄・山田明男, 淀川水系における農薬の分布および季節変動, 環境化学, **1**(1), 56-63(1991)
50. 富澤長次郎・上路雅子・腰岡政二, 農薬データブック, ソフトサイエンス社(1989)
51. 香月繁孝・飯塚慶久・数賀山靖・後藤宗玄, 農薬便覧: 第7版, (社)農山漁村文化協会(1989)
52. 竹松哲夫・竹内安智, 芝生除草の理論と実際, 博友社, 96-99pp. (1986)
53. 竹松哲夫・竹内安智, 芝生除草の理論と実際, 博友社, 166-169pp. (1986)
54. H. Ohkawa, N. Mikami and J. Miyamoto, Photodecomposition of Sumition* [0,0-Dimethyl-0-(3-methyl-4-nitrophenyl)-phosphorothioate], Agric. Biol. Chem., **38**(1), 2247-2255(1974)
55. 渡辺貞夫・渡辺重信・伊藤和敏, モデル水田における除草剤(C N P, Molinate, Simetryne)の水系への流出と土壤中での消長, 農薬学会誌, **9**, 33-38(1984)
56. 花井義道・加藤龍夫・槌田 博, 農薬による大気汚染ー基礎実験と実態調査ー, 横浜国立大学環境研紀要, **12**, 47-59(1985)
57. 槌田 博・花井義道・加藤龍夫, 水田における空中散布農薬の大気汚染, 横浜国立大学環境研紀要, **15**, 29-48(1988)
58. 岩坪五郎・堤 利夫, 流亡水中の養分量についてー森林内外の降水中の養分量について(Ⅲ), 京大演報, **40**, 140-156(1968)
59. 小倉紀雄・石野哲・長井潔・丹下勲, 多摩丘陵における表面流出水中の窒素化合物の挙動, 日本陸水学会誌, **47**, 17-26(1986)
60. 平田健正・村岡浩爾: 筑波森林試験地における土壌水および渓流水質の季節変化について, 水工学論文集, **35**, 105-110(1991)
61. 相場芳憲・生原喜久雄・木下喜博, 荘齡林と対比した幼齡林での養分状態と流出, 日林誌, **63**, 425-434(1981)
62. 黒田久雄・田淵俊雄・菊地英樹・鈴木正道, 森林小流域における流出水の濃度と流出負荷, 農土論集, **154**, 25-35(1991)
63. 武居有恒・堤 利夫・福島義宏・鈴木雅一, 林地開発に伴う保水機能などについてー流出水量と水質変化ー, 防災研究協会調査報告書, 11-15(1986)
64. Muraoka, K., Hirata, T.: Streamwater chemistry during rainfall events in a forested basin, J. Hydrology, **102**, 235-253(1988)

65. 須戸 幹・國松孝男, ゴルフ場からのシマジンの降雨時流出シミュレーションモデル, 環境科学会誌, 9(4), 印刷中(1996)
66. 飯塚昭三, 農業科学, 3, 107-122(1973)
67. Worthing, C. R., Walker, S. B.: The Pesticide Manual, 8th ed., The British Corp Protection Council(1987)
68. 菅原正巳, 流出解析法, 共立出版社(1972)
69. 後藤真康, 農薬残留の問題点, 農業学会誌, 創立記念号, 69-76(1975)
70. 杉山博信・田中信, 丘陵地開発に伴う流出変化, 農業土木学会誌, 56(11), 1073-1079(1988)
71. 福嶋義宏・鈴木雅一・武居有恒, 芝生地の森林地に対する水文特性の相違, 新砂防, 40(5), 4-13(1988)
72. 須戸 幹・國松孝男, ゴルフ場からのシマジンの長期流出シミュレーションモデル, 環境科学会誌, 印刷中
73. 盛岡通・東海明宏・趙 書, (1991) 農薬のリスクアセスメント, 水質汚濁研究, 14(2), 84-87
74. Tohru Morioka and Akihiro Tokai, Health risk assessment of drinking water contaminated by herbicides and pesticides from golf links, 日本リスク研究学会誌, 1(1), 93-98(1989)
75. 福嶋義宏・鈴木雅一, 山地流域を対象とした水循環モデルの提示と桐生流域の10年連続日・時間記録への適用, 京都大学演習林報告書(1985)

謝 辞

本研究を行うにあたり滋賀県立大学 國松孝男教授には実験方法, 結果の取りまとめ方, 考察の方法など, あらゆる事柄に適切かつ有用な御助言と御指導を頂いた。大阪大学工学部 村岡浩爾教授, 岡山大学工学部 河原長美助教授, 島根大学生物資源科学部 武田育郎講師には流出モデルに関する数学的な基礎をはじめとする工学的視点を御教示頂いた。大阪市立環境科学研究所生活用水課 福島 実氏には農薬分析に関して便宜を図っていただくとともに有用な御助言を頂いた。農林水産省近畿農政局淀川水系土地改良調査管理事務所の関係諸氏には森林流出水の量水堰の使用に便宜を図って頂いた。シオノギ製薬油日ラボラトリーの関係諸氏には気象データを提供していただいた。滋賀県Dゴルフ場には農薬の調査を黙認していただいた。

滋賀県立短期大学農業部1990年度卒業 池田(花井)仁美氏, 1991年度卒業 須戸(牛田)千晶氏, 1992年度卒業 山下裕未江栄氏, 1993年度卒業 赤尾聡子氏, 1994年度卒業 中川佳子氏は本研究の一部を卒業論文のテーマとして, 共に研究を行った。その他, 滋賀県立短期大学農業部農芸化学教室の卒業生およびその関係者には採水, 分析などに協力して頂いた。

京都大学食糧科学研究所 安本教傳教授には本論文を取りまとめる機会を与えていただき, 適切な御助言と御指導を頂いた。

本論文はこれらの人たちをはじめとする多くの人々の御指導, 御教示だけではなく, 日常の精神的な支えなくしては成し得ることは困難であった。心より感謝の意を表します。

公表論文リスト

1. M. Sudo and T. Kunitatsu: Characteristics of Pesticides Runoff from Golf Links, Wat. Sci. Tech. **25**(11), 85-92(1992)
2. 須戸 幹・國松孝男, ゴルフ場からの農薬の流出-D ゴルフ場からの農薬の流出濃度, 流出率と流出特性-, 環境科学会誌, **8**(3), 261-274(1995)
3. 國松孝男・須戸 幹, 山地河川の窒素・リン・CODの濃度とその変動特性-森林(油日岳実験流域)からの汚濁負荷流出機構(I)-, 農業土木学会論文集, **166**, 35-44(1993)
4. 須戸 幹・國松孝男, ゴルフ場からのシマジンの降雨時流出シミュレーションモデル, 環境科学会誌, **9**(4), 印刷中(1996)
5. 須戸 幹・國松孝男, ゴルフ場からのシマジンの長期流出シミュレーションモデル, 環境科学会誌, 印刷中